

Sterisch überladene Mono- und Disilane:
Synthese
Konformation
Radikalbildungsreaktionen

Klaus Kramer

Diss
Oldenburg
1986

Sterisch überladene Mono- und Disilane:
Synthese
Konformation
Radikalbildungsreaktionen

Vom
Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Von
Klaus Kramer
geb. am 22.02.1955
in Wilhelmshaven

Referent: Prof. Dr. M. Weidenbruch
Korreferent: Prof. Dr. W.-W. Du Mont

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1983 bis November 1986 im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg unter der Leitung von Prof. Dr. M. Weidenbruch ausgeführt.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch für die Themenstellung, die wissenschaftliche Anleitung und die stete Bereitschaft zur klärenden Diskussion.

1000	Einleitung	1
2000	Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse	3
2100	Synthese von Silanen mit raumerfüllenden Substituenten	3
2111	Versuchte Umsetzung von Chlorsilanen mit (2,4,6-Tri-tert-butyl-phenyl)-lithium	7
2112	Darstellung von Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan	8
2120	Umsetzung von Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Lithiumorganylen	10
2121	Darstellung von Difluor(methyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan und Fluor(dimethyl)-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan	10
2123	Darstellung von tert-Butyl(difluor)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan	11
2124	Darstellung von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan	12
2125	Konformationsanalyse von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan durch Kraftfeldrechnung	15
2130	Darstellung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan	18
2131	Darstellung von Methyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-silan	19
2132	Umsetzung von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Lithiumaluminiumhydrid und Lithiumaluminiumdeuterid	20
2140	Versuchte Halogenierung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan	29
2200	Synthese von Disilanen mit raumerfüllenden Substituenten	31

2210	Darstellung von 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityl-disilan	32
2220	Darstellung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan	33
2230	Umsetzung von Fluordimethyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Kalium	34
2300	Darstellung von Dihalogendisilanen	36
2310	Darstellung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityldisilan	36
2320	Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan mit N-Chlorsuccinimid	37
2400	Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan mit Organyllithiumverbindungen	37
2500	Versuchte Synthese von Disilenen und Disilinen : Umsetzung von (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-substituierten Silanen mit Naphthalin- und Anthracen-Lithium	39
2600	Die empirische Kraftfeldmethode	45
2610	Konformationsanalyse von alkyl- und arylsubstituierten Disilanen durch Kraftfeldrechnungen und Röntgenstrukturanalyse	53
2620	Konformationsanalyse von 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityldisilan	54
2630	Konformationsanalyse von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan	58
2631	Röntgenstrukturanalyse von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan	65

2700	Darstellung langlebiger siliciumzentrierter Radikale	70
2710	Umsetzung 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityldisilan mit Lithium	72
2720	Umsetzung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityldisilan mit einem Tetraaminoethylen unter Belichtung	75
2730	Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan mit tert-Butyllithium	77
3000	Experimenteller Teil	80
3010	Ausgangsverbindungen	80
3020	Analysenmethoden	86
3111	Versuchte Umsetzung von Chlorsilanen und Hexachlordisilan mit (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)lithium	88
3112	Darstellung von Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan	88
3120	Umsetzung von Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Lithiumorganylen	90
3121	Darstellung von Difluor(methyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan	90
3122	Darstellung von Fluor(dimethyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan	91
3123	Darstellung von tert-Butyl(difluor)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan	92
3124	Darstellung von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan	94
3130	Darstellung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan	98

3131	Darstellung von Methyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-silan	99
3132	Umsetzung von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Lithiumaluminiumhydrid	100
3133	Umsetzung von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Lithiumaluminiumdeuterid	103
3141	Umsetzung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan mit Chlor	105
3142	Umsetzung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan mit Brom	105
3143	Umsetzung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan mit Brom in Trimethylphosphat	106
3144	Umsetzung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan mit N-Chlorsuccinimid	106
3210	Darstellung von 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityl-disilan	107
3220	Darstellung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan	108
3230	Umsetzung von Difluordimethyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Kalium	110
3300	Darstellung von Dihalogendisilanen	112
3310	Darstellung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityl-disilan	112
3320	Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan mit N-Chlorsuccinimid	113
3400	Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan mit Methyl-lithium	114

3500	Umsetzung von (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)- substituierten Silanen mit Naphthalin- und Anthracen-Lithium	115
3620	Röntgenstrukturanalyse von 1,1-Di-tert-butyl- 2,2-dimesityldisilan	120
3631	Röntgenstrukturanalyse von 1,1-Difluor-2,2-di- mesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan	122
3700	Darstellung langlebiger siliciumzentrierter Radikale	124
3710	Umsetzung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2- dimesityldisilan mit Lithium	124
3720	Umsetzung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2- dimesityldisilan mit einem elektronenreichen Olefin unter Belichtung	125
3730	Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1- (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan mit tert-Butyllithium	126
4000	Zusammenfassung	127



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1000 Einleitung

In den letzten Jahren haben die Synthese und die Untersuchung des chemischen Verhaltens von Molekülen, die homo- oder heteronukleare Mehrfachbindungen zwischen schwereren Hauptgruppenelementen enthalten, einen deutlichen Aufschwung genommen^{1,2,3)}. Bei all diesen neuartigen Verbindungen spielen die Substituenten und da besonders ihr sterischer Anspruch eine überragende Rolle. Im Prinzip sollte eine Doppelbindung zwischen schwereren Hauptgruppenelementen thermodynamisch instabil sein²⁾. So ist es für ein Hauptgruppenelement, z. B. der dritten Reihe, energetisch günstiger, zwei σ -Bindungen als eine π -Bindung zu bilden, so daß bei möglichen Verbindungen immer die Tendenz zur Cyclodimerisierung bzw. zur Oligomerisierung besteht und auch häufig beobachtet wurde²⁾. Ein Ausweg aus diesem Dilemma stellt die Einführung sterisch sehr anspruchsvoller Gruppen an die betreffenden Elemente dar unter Bildung von Molekülen, die nicht nur als Ausgangsverbindungen für die angestrebten Mehrfachbindungssysteme von Interesse sind, sondern auch zur Untersuchung des konformativen Verhaltens dienen können.

Im Jahre 1981 gelang West, Michl et al⁴⁾ und Masamune et al⁵⁾ die Synthese der ersten Disilene durch Dimerisierung der photochemisch erzeugten Silylene. Im ersten Fall wurde das Disilen durch den sperrigen Mesitylrest, im zweiten Fall durch die 2,6-Dimethylphenylgruppierung stabilisiert. 1984 gelang West et al⁶⁾ die Synthese des (E)-1,2-Di-tert-butyl-1,2-dimesityldisilens auf photochemischem Wege, als erstem Vertreter der Disilene mit nicht nur aromatischen Liganden. In unserem Arbeitskreis konnte gezeigt werden, daß auch durch die reduktive Enthalogenierung von Dihalogendisilanen Disilene gebildet werden, die durch Abfangreaktionen nachweisbar sind. Unter den stark reduzierenden Bedingungen der

reduktiven Eliminierung schießen diese Reaktionen über das Ziel hinaus, da durch nochmaligen Elektronen-Transfer vom Alkalimetall auf das Disilen außerordentlich langlebige Disilenylnradikalanionen resultieren. Auf diesem Wege war es möglich, sowohl mesityl- als auch tert-butylsubstituierte Radikalanionen nachzuweisen^{7,8)}.

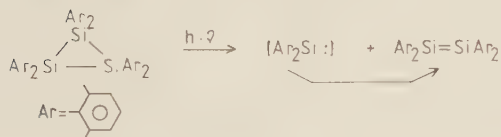
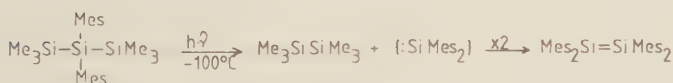
Bei allen bisher angesprochenen Verbindungen handelt es sich ausnahmslos um symmetrisch substituierte Moleküle. In einem Teil der vorliegenden Arbeit sollte nun versucht werden, erstmals ein sterisch überladenes Disilan mit unsymmetrischem Substitutionsmuster darzustellen, sein konformatives Verhalten zu untersuchen und schließlich Disilanyl-Radikalanionen aus ihm zu bilden.

Ein weiterer Teil der Untersuchung konzentrierte sich auf die Fragestellung, ob stabile Verbindungen mit Silicium der Koordinationszahl zwei, etwa ein Disilin $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$, existent sind. Trotz des häufigen Einsatzes der 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppe²⁾ ist es verwunderlich, daß bisher keine Siliciumverbindung mit diesem Substituenten dargestellt worden war. Es bot sich daher an, Wege zur Synthese entsprechend substituierter Siliciumverbindungen zu suchen und bei erfolgreichem Verlauf zu prüfen, ob dieser Ligand zur Stabilisierung einer SiSi-Dreifachbindung geeignet ist.

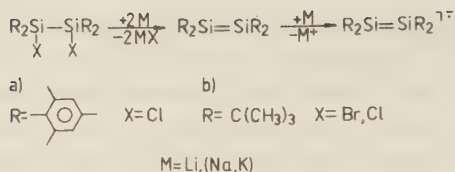
2000 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

2100 Synthese von Silanen mit raumerfüllenden Substituenten

Sterisch überladene Mono-, Di-, oder Oligosilane sind aus verschiedenen Gründen von Interesse. So konnte kürzlich durch Photolyse aromatisch substituierter Trisilane⁴⁾ bzw. von Cyclotrisilanen⁵⁾ die ersten Vertreter der lange gesuchten Disilene isoliert und inzwischen auch durch die Röntgenstrukturanalyse⁶⁾ charakterisiert werden.

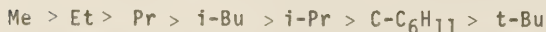


In der vorangegangenen Diplomarbeit⁷⁾ war ein anderer Weg zur Erzeugung von Disilenen beschrieben worden, der auf der reduktiven Halogeneleminierung aus sterisch überladenen 1,2-Dihalogendisilanen basierte. Es zeigte sich allerdings, daß unter den stark reduzierenden Bedingungen der Elektronen-Transfer nicht auf der Stufe der Disilene stehenbleibt, sondern daß durch nochmalige Übertragung eines Elektrons auf die Si=Si-Doppelbindung langlebige Disilenylradikalanionen resultierten.



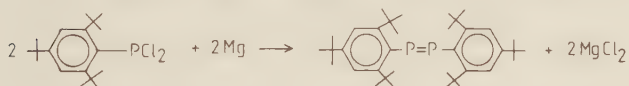
Ein weiterer Gegenstand des Interesses sind die Konformationen von Mono- oder Disilanen mit raumerfüllenden Gruppen, die in den vergangenen Jahren intensiv von der Arbeitsgruppe Mislow aber auch von unserem Arbeitskreis untersucht worden sind^{9a,b,c)}.

Zur Vertiefung der Kenntnisse über diese Verbindungsklasse bot es sich an, neue Silane mit ungewöhnlichen Substituenten zu synthetisieren und ihre Eigenschaften sowie ihr chemisches Verhalten zu untersuchen. Betrachtet man die sterische Wirksamkeit bestimmter Gruppen in Silanen, so können für aliphatische Liganden die von Cartledge ermittelten sterischen Substitutionsparameter $E_S(\text{Si})$ herangezogen werden, die eine Einordnung nach der abschirmenden Wirkung auf das zentrale Siliciumatom gestatten. Bestimmungen der Hydrolysegeschwindigkeit einiger Alkylsilane ergab folgende Reihenfolge, die hier qualitativ in Richtung auf zunehmende Abschirmung des Zentralelements aufgeführt ist¹⁰⁾:

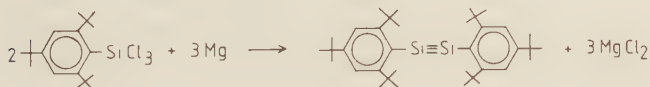


Für aromatische Substituenten existieren bisher nur Abschätzungen, nach denen etwa die Mesitylgruppe die halbe sterische Wirksamkeit der tert-Butylgruppe aufweist¹¹⁾. Die Abschirmung zentraler Gruppen durch Arylgruppen läßt sich allerdings erheblich steigern, wenn statt der Methylgruppe in 2,6-Stellung großvolumigere Substituenten vorliegen. Eine

Sonderstellung nimmt daher die 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppierung ein, die derzeit wohl neben der Tris(trimethylsilyl)methylgruppierung die großvolumigste Gruppe mit einer extrem hohen Abschirmung der jeweiligen Zentralatome darstellt. So gelang Yoshifuji et al ¹²⁾ durch Umsetzung von Dichlor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphan mit Magnesium überraschend einfach die Synthese des ersten Diphosphens, d. h. eines Moleküls mit einer P=P-Doppelbindung.



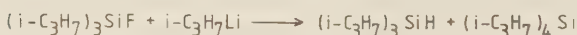
Da sich sterisch überladene Silane und Phosphane oft ähnlich verhalten, lag es auf der Hand, auf analogem Wege die Synthese des ersten Disilins, eines Moleküls mit einer Si-Si-Dreifachbindung zu erproben. Auch hier sollte der 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Ligand eine hinreichende Abschirmung der sicherlich hoch reaktiven SiSi-Dreifachbindung gewährleisten.



Soweit die Prognose. Es stellte sich nun die Frage, wie dieser Ligand an das Siliciumatom gebunden werden konnte. Erstaunlicherweise war trotz der explosionsartig einsetzenden Chemie von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylderivaten der Hauptgruppenelemente bisher keine einzige Siliciumverbindung mit dieser Gruppierung dargestellt worden.

Am besten geeignet für die Synthese von sterisch anspruchsvoll substituierten Silanen ist die Umsetzung von

Halogensilanen mit Organolithiumverbindungen¹³⁾. Da sich das Fluor als beste Abgangsgruppe erwiesen hat, ist eine maximale Substitution mit raumerfüllenden Substituenten meist nur noch über das entsprechende Fluorsilan möglich. Zur Illustration seien folgende Beispiele aufgeführt.

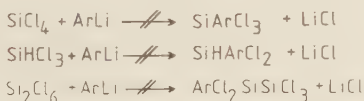


Da für die angestrebte Bildung des Disilins $ArSi \equiv SiAr$ ($Ar=2,4,6$ -Tri-tert-Butylphenyl) nur die Einführung einer 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppierung notwendig ist, wurden die ersten Versuche zur Synthese neuartiger Silane durch Einwirkung der entsprechenden Lithiumverbindung auf Chlorsilane vorgenommen. Neben dem im Vergleich zu Fluorsilanen günstigerem Flüchtigkeitsverhalten der Chlorsilane sprach für die Wahl dieser Verbindungsklasse auch die Tatsache, daß ein Trichlor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan unmittelbar der reduktiven Halogeneliminierung unter Si-Si-Bindungsknüpfung zugänglich sein sollte. Entsprechende Wurtz-analoge Synthesen sind dagegen von Fluorsilanen nicht bekannt.

2111 Versuchte Umsetzung von Chlorsilanen mit (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)lithium

Bisher war das 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium aus dem entsprechenden Brombenzol mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C hergestellt und in einem Eintopfverfahren etwa mit Trichlorphosphan bei der gleichen Temperatur umgesetzt worden. Da bei Anwendung höherer Reaktionstemperaturen mögliche Etherspaltungen nicht auszuschließen waren, wurde in Abwandlung der Literatur¹⁴⁾ das 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium nicht in THF allein, sondern in einem Lösungsmittelgemisch aus Petrolether $40-60^{\circ}\text{C}$ und THF ca. 4:1 hergestellt. Bei Verwendung dieses Lösungsmittelgemisches resultierte die Lithiumverbindung als leicht gelb gefärbter Festkörper, der aus der Reaktionslösung ausfiel. Dadurch war es möglich, die in Petrolether unlösliche Aryllithiumverbindung durch mehrmaliges Waschen mit diesem Lösungsmittel von störenden Nebenprodukten wie Butylbromid zu befreien. Das so gereinigte 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium wurde dann als Arylierungsmittel verwandt.

Als Siliciumkomponente wurde zunächst Siliciumtetrachlorid eingesetzt. In späteren Versuchen wurden Trichlorsilan und Hexachlordisilan verwendet. Alle Reaktionen wurden nach dem gleichen Schema vorgenommen. Hierzu wurde das jeweilige Chlorsilan in Petrolether gelöst und bei -78°C in eine Petrolethersuspension von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium (ArLi) getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur und der anschließenden Analyse des Reaktionsgemisches durch GC und ^1H -NMR-Spektroskopie, konnte zu über 80% nur 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol als Hauptprodukt ermittelt werden.



Es bleibt festzuhalten, daß bei allen Umsetzungen von Chlorsilanen mit ArLi das gewünscht Produkt auch nicht spurenweise entstand. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist eine schon durch Spuren von Chlorwasserstoff herbeigeführte Spaltung der Si-Ar Bindung. Eine indirekte Bestätigung dieser These lieferten die nachfolgend beschriebenen Chlorierungsversuche des 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsilans (Kap. 2140).

2112 Darstellung von Trifluor(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan

Wird statt Chlorsilanen Siliciumtetrafluorid als Reaktionspartner gewählt, so wird überraschend leicht das Trifluor-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan erhalten. Dazu wurde in eine Suspension von ArLi in Petrolether bei -60° - -70°C ein Überschuß an Siliciumtetrafluorid, $K_p = -86^{\circ}$, eingeleitet. Um das SiF_4 nicht sofort aus der Reaktionsapparatur zu verlieren, wurde ein mit flüssigem Stickstoff gefüllter Rückflußkühler benutzt, an dem sich unverbrauchtes Gas niederschlug und als Feststoff in die Reaktionsmischung zurückfiel, womit der Verbrauch an Siliciumtetrafluorid auf ein Minimum beschränkt wurde. Nach ca. 4h war das ArLi verbraucht, die Reaktionslösung wurde innerhalb von 8h auf Raumtemperatur gebracht und aufgearbeitet.



Die Ausbeuten an Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan lagen dabei um 75%, bezogen auf das eingesetzte Brom(2,4,6-tri-tert-butyl)benzol. Bei der Verbindung handelt es sich um einen farblosen Feststoff, $F_p=71^0C$, der in Form sechseckiger Plättchen kristallisiert und sich als äußerst hydrolysestabil erweist.

Das 1H -NMR Spektrum des Fluorsilans liefert folgende Signale. Neben den Singulett für die Aryl-H-Protonen bei $\delta=7.48$ ppm und die para ständigen tert-Butylgruppe bei $\delta=1.33$ ppm, tritt bei $\delta=1.49$ ppm ein Quartett auf, das den zwei ortho-ständigen tert-Butylgruppen zuzuordnen ist. Diese Signalaufspaltung ist insofern bemerkenswert, weil es sich hierbei um den seltenen Fall einer $^6J_{(HF)}$ -Kopplung mit den drei Si-F-Fluoratomen handelt. Der Wert der Kopplungskonstanten beträgt $^6J=0.9$ Hz. Dies kann als deutlicher Hinweis auf die räumliche Nähe der koppelnden Gruppen gewertet werden ¹⁵⁾. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung tritt eine Verschiebung aller Signale zu tieferem Feld gegenüber dem unsubstituierten 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol ¹⁶⁾ auf, wobei die Verschiebung der C-Atome 2 und 6 auf einen Wert von $\delta=162$ ppm besonders auffällig ist. Diese Tieffeldverschiebung ist vermutlich auf stereochemische Einflüsse zurückzuführen ¹⁶⁾. Das Massenspektrum der Verbindung (EI, 70eV) zeigt das Molekülion $m/z=330$, sowie drei dominierende Spaltprodukte: M^+-CH_3 , $M^+-C_4H_8$ und schließlich $M^+-CH_3-C_4H_9$ mit 100% relativer Intensität. Weitere Fragmente sind nicht zu erkennen.

2120 Umsetzung von Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Lithiumorganylen

Um den Grad der sterischen Überladung durch die sehr sperrige 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppe zu testen, wurden die nachfolgend beschriebenen Transalkylierungsreaktionen durchgeführt. Als Transalkylierungskomponenten wurden hierbei einmal das sterisch anspruchslose Methylolithium, zum anderen das hochverzweigte tert-Butyllithium eingesetzt.

2121 Darstellung von Difluor(methyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan und Fluor(dimethyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan

Die Umsetzung des Trifluorsilans mit Methylolithium liefert beim Einsatz äquimolarer Mengen dieser Komponenten und Temperaturen unterhalb von -30°C glatt das Difluor(methyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan.

Bei höheren Temperaturen tritt spontan eine nochmalige Transalkylierung zum Fluor(dimethyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan ein, das in einer Ausbeute von 70 % erhalten wird.



Sowohl das mono- als auch das dimethylsubstituierte Produkt zeigten die erwarteten spektroskopischen Daten. Im ^1H -NMR-Spektrum wird für die Monomethylverbindung zusätzlich zu den Signalen der Arylgruppe ein Triplett bei $\delta=0.79\text{ppm}$ mit $^3J_{\text{HF}}=4.2\text{ Hz}$ beobachtet. Das Dimethylsilan liefert ein Dublett für die Kopplung der sechs Protonen der zwei Methylgruppen mit einem Fluoratom, $^3J_{\text{HF}}=6.0\text{Hz}$.

Im Massenspektrum ist eine analoge Fragmentierung für

beide Verbindungen, wie sie schon vorher gefunden wurde, zu erkennen : M^+_{15} , M^+_{56} , M^+_{15-56} . Dieses Fragmentierungsmuster sollte sich im weiteren Verlauf der Versuche als typisch für Verbindungen mit einer 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsilylgruppierung erweisen.

2123 Darstellung von tert-Butyl(difluor)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan

Auch die Einführung einer tert-Butylgruppe in ArSiF_3 verläuft komplikationslos. So reagiert das Silan mit tert-Butyllithium schon zwischen 0°C und Raumtemperatur in einer Ausbeute von ca. 60 % zu tert-Butyl(difluor)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan, einer bei 103°C schmelzenden Festsubstanz.



Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung zusätzlich zu den Signalen der ArSi -Gruppe ein Triplett für die tert-Butylgruppe am Siliciumatom, $^4J_{\text{HF}} = 1.3 \text{ Hz}$. Auffällig ist, dass sowohl in diesem Falle als auch bei den vorstehend beschriebenen Methylsilanen die $^6J_{\text{HF}}$ -Kopplung nicht zu beobachten ist. Dies kann als Hinweis auf die Einschränkung der freien Drehbarkeit in diesen Substitutionsprodukten gewertet werden.

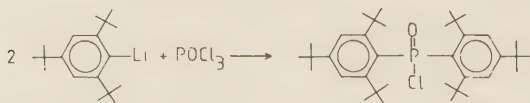
Das Massenspektrum mit dem Molekülion bei $m/z = 368$ zeigt wiederum das schon typische Abspaltungsmuster, M^+_{15} , M^+_{56} , M^+_{15-56} .

Der Versuch eine zweite tert-Butylgruppe einzuführen, ließ sich nicht realisieren. Auch nach mehrstündigem Erhitzen der entsprechenden Menge an tert-Butyllithium mit ArSiF_3 unter

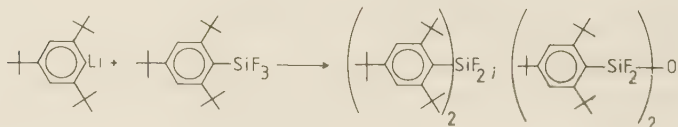
Rückfluß konnte kein Produkt isoliert werden, das auf ein di-tert-butylsubstituierte Verbindung hinwies. Die Massenspektrometrische Analyse des Reaktionsgemisches deutete eher auf eine durchgreifende Zersetzung hin, da als flüchtige Komponente lediglich 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol nachzuweisen war.

2124 Darstellung von Difluorbis(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan

Von besonderem Interesse ist die Frage, ob zwei der voluminösen Tri-tert-butylphenylliganden an ein Siliciumatom gebunden werden können. Eine entsprechende Phosphorverbindung war bereits von Yoshifuji et al dargestellt¹⁴⁾ und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden¹⁷⁾.



Dazu wurde das Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit ArLi zunächst bei 0°C und dann in siedendem Petrolether 40-60°C umgesetzt. Die massenspektrometrische Identifizierung der Reaktionsprodukte ergab allerdings, daß sich ein 2:1 Gemisch aus 1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disiloxan und dem gewünschten Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan gebildet hatte.



Wurde die Umsetzung bei Temperaturen von maximal 20⁰C durchgeführt, so konnte dieses Verhältnis zugunsten des disubstituierten Silans umgekehrt werden. Die Mitbildung des Disiloxans ließ sich auch bei strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß nicht verhindern. Als Quelle für den Sauerstoff können ArLi(THF)_x Addukte angenommen werden, die bei der Bildung der Ausgangskomponente im Petrolether/THF Lösungsmittelgemisch anfallen.

Die Aufarbeitung erwies sich auf Grund des gebildeten Disiloxans als relativ aufwendig, da durch Umkristallisation aus Petrolether eine vollständige Trennung der Produkte nicht erreicht werden konnte. So wurde das Ar_2SiF_2 zunächst durch Umkristallisation auf ca. 60% angereichert, um dann durch präparative HPLC an einer RP 18 Säule mit Acetonitril als Laufmittel von den Begleitkomponenten abgetrennt zu werden. Es wurde zunächst eine sirupartige Fraktion erhalten, die langsam zu einem weißen Feststoff, $\text{Fp}=119^0\text{C}$, erstarrte, der dann mit spektroskopischen Methoden charakterisiert wurde.

Elementaranalyse wie auch Massenspektrum zeigten eindeutig, daß es sich bei der synthetisierten Verbindung um das gewünschte Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan handelte. Zusätzlich zum typischen Fragmentierungsmuster M^+-15 , M^+-56 , M^+-71 , traten zwei weitere Fragmente bei $m/z=311$ und 245 auf. Das erste Bruchstück konnte als ArSiF_2^+ identifiziert werden, während das zweite wohl der Tri-tert-butylphenylgruppe zuzuordnen war.

Das ¹H-NMR-Spektrum erwies sich als außerordentlich kompliziert. Die aromatischen Protonen traten nicht mehr als scharfes Singulett auf, sondern es war bereits eine Verbreiterung und Aufspaltung des Signals zu beobachten. Im Bereich der aliphatischen Protonen waren drei Signale bei $\delta=1.52\text{ppm}$, $\delta=1.33\text{ppm}$ und $\delta=1.25\text{ppm}$ im Verhältnis von 6:36:12 zu erkennen. Diese ungewöhnliche Aufspaltung muß auf die sterisch

äußerst gespannte Situation in diesem Molekül zurückzuführen sein. Eine weitere oder ergänzende Erklärung könnte z. B. eine Faltung der Phenylringe, verbunden mit einer Auslenkung der ortho-tert-Butylgruppen aus der Ringebene sein, auf die später noch hingewiesen wird.

Wird das UV-Spektrum des unsubstituierten Tri-tert-butylbenzols mit der hier synthetisierten Verbindung verglichen, so fällt folgendes auf: reines Tri-tert-butylbenzol zeigt lediglich eine Bande um 210 nm. Vermißt man dagegen das Disubstitutionsprodukt, so werden drei Banden bei 316.3nm, 230.5nm und 199nm erhalten. Diese Werte können auf eine beginnende Verdrillung des Ringes hinweisen, allerdings sind auch andere Deutungen möglich.

Zur Klärung der angesprochenen Probleme sollte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Die Züchtung der Einkristalle aus Petrolether führte leider nicht zum Erfolg; entweder waren die erhaltenen stabförmigen Kristalle zu klein oder sie ließen sich aufgrund inkommensurabler Gitter nicht verwenden. Eine theoretische Analyse über die mögliche Anordnung der Tri-tert-butylphenylgruppen wird im Folgenden anhand einer Kraftfeldrechnung mit dem Programm BIGSTRN¹⁸⁾ ausgeführt werden. Für eine eingehendere Beschreibung des Kraftfeldes und der Methode sei hier auf das Kapitel 2600 verwiesen.

2125 Konformationsanalyse von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan durch Kraftfeldrechnung

Da die Si-F-Bindung noch nicht parametrisiert worden ist, wurden die Fluoratome in der Rechnung durch Wasserstoffatome ersetzt. Diese Änderung ist insofern vertretbar, als in sterisch derart überladenen Molekülen nur noch die ähnlichen Van-der-Waals Radien von Wasserstoff und Fluor zum Tragen kommen sollten, während etwa inter- oder intramolekulare H...F-Brücken nur noch eine untergeordnete Rolle spielen sollten.

Als Startkonformation wurde eine aus einem Modell als sinnvoll erachtete Anordnung der Substituenten gewählt, in der die Ebenen durch die Benzolringe senkrecht zueinander standen.

Das Ergebnis der Kraftfeldrechnung(EFF-Rechnung) ist in Abb. 1a und 1b als Stereobild wiedergegeben, die die energieärmste Konformation als Strich- und Kalottenmodell darstellen.

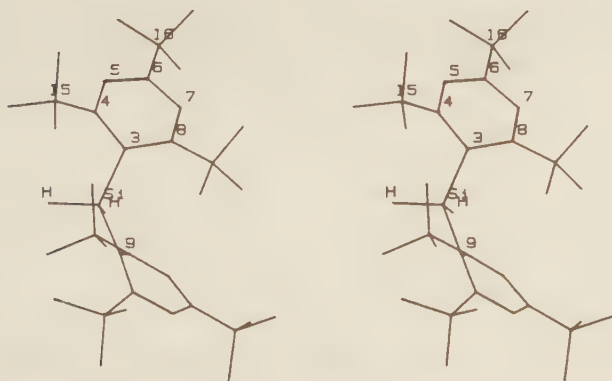


Abb. 1a

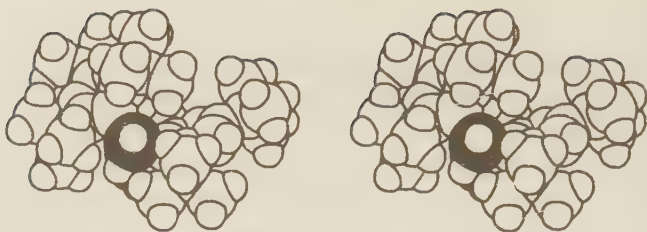
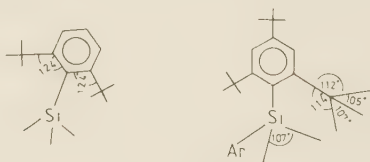


Abb. 1b

Die aus der EFF-Rechnung resultierende Struktur ist bemerkenswert symmetrisch. Beide Benzolringe bilden eine Halbboot-Konformation aus mit einem Interplanarwinkel von ca. 150° zwischen den durch die Atome C(4)-C(3)-C(8) bzw. C(4)-C(5)-C(7)-C(8) bezeichneten Flächen. Der Diederwinkel zwischen Si-C(3)-C(4)-C(15) beträgt im Mittel ca. 46° . Der Winkel C(3)-Si-C(9) ist mit 124° deutlich aufgeweitet, ebenso wie der Wert für den Winkel C(3)-C(4)-C(15) der ortho-ständigen tert-Butylgruppen, der um 123 - 126° variiert. Die errechneten Si-C_{Ar}-Bindungslängen sind mit 188pm nur unwesentlich länger als in ungespannten Arylsilanen^{9a)}. Zur Struktur der ortho-ständigen tert-Butylgruppen bleibt noch zu sagen, daß sie in der Art eines umgeklappten Regenschirms zusammengedrückt werden mit Winkeln von 105° .



Die kürzesten H...H-Kontaktabstände betragen im Mittel 230 - 260pm .

Ein Vergleich mit der Röntgenstrukturanalyse des

$\text{Ar}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ ¹⁷⁾ und eines in Kap. 2630 beschriebenen 2,4,6-tri-tert-butylphenylsubstituierten Disilans zeigt, daß das Ergebnis der EFF-Rechnung als sehr guter Anhaltspunkt für die Struktur des disubstituierten Silans genommen werden kann. Deutliche Abweichungen von bekannten Werten treten nur im Interplanarwinkel auf, der die Faltung der Benzolringe beschreibt.

Mit den aus der EFF-Rechnung erhaltenen Informationen kann der Versuch einer Deutung des ^1H -NMR-Spektrums im Aliphatenbereich unternommen werden. Wenn davon ausgegangen wird, daß die in die Benzolringe hineinragenden tert-Butylgruppen eine Einschränkung ihrer freien Drehbarkeit erfahren, so sollten auch die Methyl-tert-butyl-Singulets im NMR-Spektrum aufspalten, da dann die magnetische Äquivalenz der Methylgruppen nicht mehr gegeben ist. Wie die Rechnung zeigt, steht jeweils eine Methylgruppe direkt über dem benachbarten Benzolring, während die anderen davon abgewandt sind. Daher sollte für jeweils eine der ortho-tert-Butylgruppen eine Signalaufspaltung im Verhältnis 1:2, also 6H:12H erwartet werden. Beim Übereinanderfallen der Signale der restlichen vier tert-Butylgruppen ergibt sich das im Spektrum erhaltene Verhältnis von 6:36:12.

2130 Darstellung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan

Die bisherigen Versuche hatten ergeben, daß wohl die Fluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silane, nicht jedoch die für die reduktive Halogeneliminierung benötigten entsprechenden Chlorsilane auf direktem Wege zugänglich sind. Da nach der Eabornschen Austauschreihe¹⁹⁾ ein direkter Fluor-Chlor-Austausch nicht möglich ist, wurde im Folgenden der Versuch unternommen, zunächst die Hydridosilane darzustellen, um diese dann anschließend in die korrespondierenden Chlorsilane zu überführen; beispielsweise:



Es stellte sich heraus, daß der erste Teil der Reaktion ohne Schwierigkeiten ablief, wenn die Fluoratome nicht zu stark abgeschirmt waren.

Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan reagiert mit Lithiumaluminiumhydrid glatt zum entsprechenden Hydridosilan.



Das Hydridosilan wird in nahezu quantitativen Ausbeuten als farbloser Feststoff erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt vier Singulettts. Das Signal der ortho-tert-Butylgruppen ist leicht verbreitert, was auf eine nicht aufgelöste H-H-Kopplung hinweist. Die Si-H Protonen treten bei δ=4.50ppm auf und liegen damit im üblichen Bereich der Si-H-Protonenresonanzen. Das Schwingungsspektrum zeigt die Absorption der Si-H-Bindungen mit zwei scharfen Signalen bei den relativ hohen Wellenzahlen 2200 cm⁻¹ und 2150 cm⁻¹. Da in diesem Silan außer dem Tri-tert-butylphenylsubstituenten keine

weiteren Gruppen vorhanden sind, die die Si-H-Bindung polarisieren können, muß die Ar-Gruppe über einen starken induktiven Effekt verfügen, der die Si-H-Bindung relativ elektronenreich macht²⁰).

Trotz der SiH₃-Gruppierung ist das Silan luft- und hydrolysestabil, was wiederum auf die hohe Abschirmung durch den (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)substituenten zurückzuführen ist.

2131 Darstellung von Methyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan

Das Difluor(methyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan läßt sich ebenfalls ohne Probleme in das Hydridosilan überführen.



Im IR-Spektrum tritt die Si-H-Valenzschwingung bei 2150 cm⁻¹ auf. Die chemische Verschiebung der SiH₂-Gruppierung beträgt $\delta = 4.49$ ppm, die Kopplungskonstante zu den Methylprotonen wurde zu $^3J_{\text{HH}} = 4.0\text{ Hz}$ ermittelt. Auch in den (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)substituierten Hydridosilanen ließ sich im Elektronenstoß-Massenspektrum die typische Fragmentierung M⁺₁₅, M⁺₅₆ und M⁺₇₁ wiederfinden.

Da von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan trotz vieler Bemühungen keine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten war, war versucht worden, durch Kraftfeldrechnungen die sterischen Gegebenheiten in diesem Molekül zu ermitteln (vgl. Kap. 2125). Wegen der fehlenden Parametrisierung der Si-F-Bindungen waren diese in der Rechnung durch Si-H-Bindungen ersetzt worden. Deshalb schien es sinnvoll, diese

als Modell gewählte Verbindung zu synthetisieren und möglichst vollständig zu charakterisieren.

2132 Umsetzung von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Lithiumaluminiumhydrid und -deuterid

Die Umsetzung des Difluorsilans mit Lithiumaluminiumhydrid erforderte gegenüber den bisher durchgeführten H/F-Austauschreaktionen sowohl eine Verlängerung der Reaktionszeit, als auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur. So war es unbedingt erforderlich, mindestens 12h unter Rückfluß zu erhitzen, bis in der HPLC-Analyse (RP-18 Säule, Acetonitril) keine Ausgangsverbindung mehr zu finden war. Die Reaktion erwies sich nach dem Aufarbeiten als fast quantitativ. Die HPLC-Analyse zeigte, daß praktisch nur ein Produkt in hoher Reinheit gebildet worden war.

Der erhaltene weiße Feststoff, mit einem Schmelzpunkt von 110-111°C wies im IR-Spektrum Si-H-Valenzschwingungen bei 2140 und 2180 cm^{-1} auf. Die Elementaranalyse stimmte gut mit den für das Ar_2SiH_2 berechneten Werten überein.

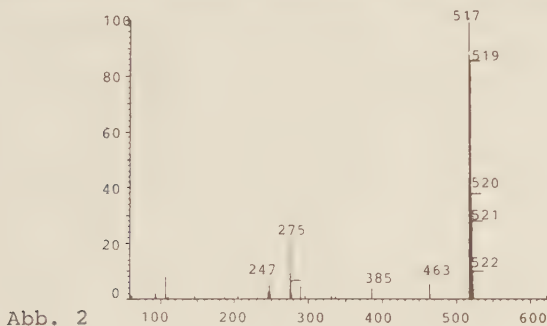
Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Si}$: 520.9555

	%C	%H	%Si
berechnet :	83.00	11.61	5.39
gefunden :	82.82	11.50	5.36

Die massenspektrometrische Untersuchung dieses Hydridosilans ließ jedoch Zweifel an dem Konstitutionsvorschlag eines Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silans, Ar_2SiH_2 , aufkommen. So zeigte das bei 20eV mit einem Quadrupol-Massenspektrometer aufgenommene Massenspektrum nicht das Moleküllion bei $m/z=520$, sondern einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren Molekülpeak.

Die mit dem Finnigan-MAT-212 aufgenommenen Elektronenstoßspektren besaßen wenig Aussagekraft, da bei einer Ionisierungsenergie von 70eV nur kleinere Bruchstücke nachweisbar waren. Absenkung der Ionisierungsenergie hingegen führte praktisch zu keiner analysierbaren Ionisation mehr.

Bessere Ergebnisse wurden mit der Chemischen Ionisation²¹⁾ erzielt. Mit Isobutan als Stoßgas traten im Bereich des Molekülions zwei Signale mit den Massen $m/z=517$ und $m/z=519$ auf (Abb.2). Dies konnte zweierlei bedeuten. Einmal bestand



die Möglichkeit, daß zwei Molekülsorten mit unterschiedlichen Massen nebeneinander vorlagen, eine Möglichkeit die allerdings durch die HPLC-Analyse nicht gestützt wurde. Zum anderen konnte der seltene Fall vorliegen, daß das ionisierte Molekülion des untersuchten Silans in Gegenwart von Isobutan sowohl als Protonenakzeptor unter Bildung des M^+H -Ions anfiel, aber auch als Protonendonator unter Bildung des um eine Masse ärmeren M^+H -Ions reagieren konnte. Erhärtet wurde die letztgenannte Möglichkeit bei Austausch des Isobutans gegen das in der Ionisierungsenergie höher liegende Methan, da in diesem Fall ausschließlich ein Molekülion M^+H bei $m/z=517$ (Abb.3) beobachtet wurde.

Aus diesen Ergebnissen konnte mit großer Wahrscheinlichkeit

angenommen werden, daß die molare Masse des Hydridosilans nicht wie zunächst angenommen 520, sondern lediglich 518 g mol^{-1} betrug.

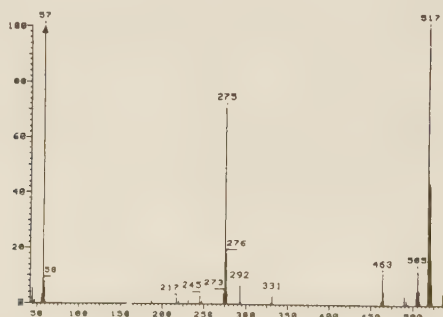


Abb. 3

Zur weiteren Absicherung dieser Annahme wurde das Silan zusätzlich nach der Fast Atom Bombardment (FAB)²²⁾ Methode untersucht. Die Anwendung dieses Verfahrens auf Silane bereitete zunächst erhebliche Schwierigkeiten, da für diese Art von weitgehend unpolaren Substanzen keine geeigneten Matrices entwickelt worden waren. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurden schließlich mit Squalan als Matrix reproduzierbare Massenspektren erhalten. Erneut wies der Molekülpeak eine Masse von $m/z=517$ auf und war damit wiederum einem Ion der Zusammensetzung M^+H zuzuordnen.

Zur Konstitutionsaufklärung dieses ungewöhnlichen Silans mit der Zusammensetzung Ar_2Si wurde die NMR-Spektroskopie herangezogen. Das 80 MHz-Protonenspektrum zeigte folgende Signale, die schon auf die Komplexität des Moleküls hinwiesen. Im Aromatenbereich traten zwei Singulets bei $\delta=7.51$ und 7.41 ppm im Verhältnis von 1:2 auf. Signale die möglichen Si-H-Protonen zugeordnet werden konnten, wurden bei $\delta=4.67$ und mit deutlich reduzierter Intensität bei $\delta=3.47$ ppm als Triplets oder Doppeldupletts mit einer Kopplungskonstanten von

4.0 Hz beobachtet. Das Verhältnis beider Signalgruppen zueinander betrug ca. 2:1. Der Bereich der aliphatischen Protonen schließlich zeigte sechs Signale, deren Intensitäten keine Rückschlüsse auf eine mögliche Konstitution zuließen. Die zusätzlich aufgenommenen 400 MHz-Protonenspektren (Abb.4a) bzw. Hochfeld ^{13}C - (Abb.4c) und ^{29}Si -NMR-Spektren lieferten zwar einige Strukturdetails des Silans, eine vollständige Konstitutionssicherung war jedoch auch hiermit nicht möglich.

Abb. 4

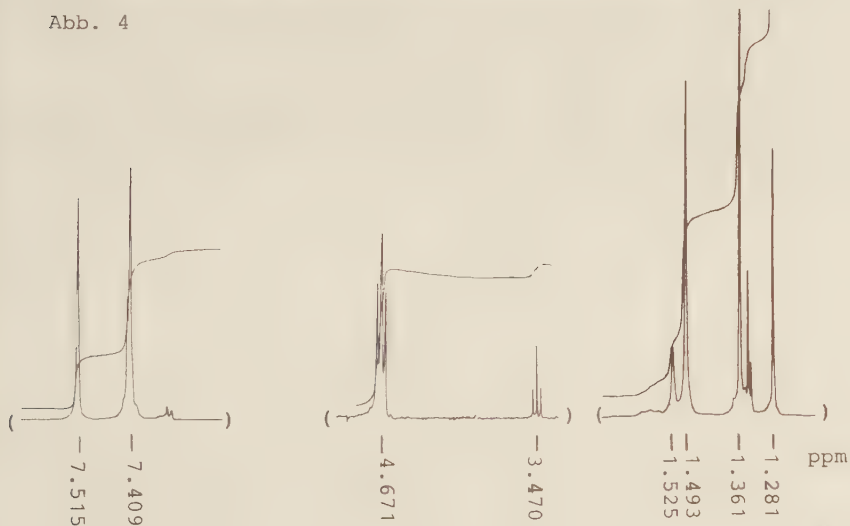


Abb. 4a
400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum

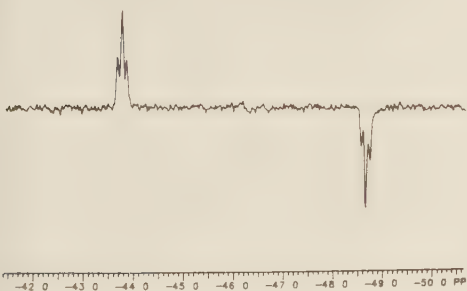


Abb. 4b
 ^{29}Si -NMR-Spektrum

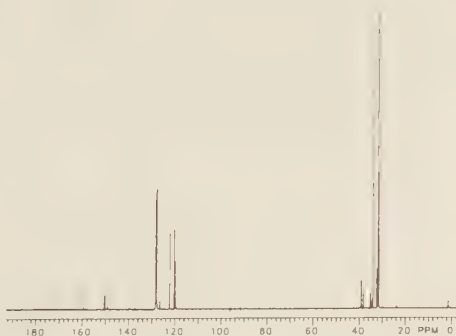
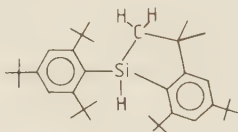
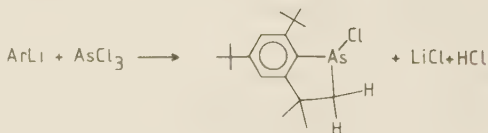


Abb. 4c
 ^{13}C -NMR-Spektrum

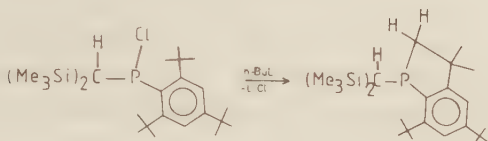
Das ^{29}Si -NMR-Spektrum ergab lediglich ein Singulett bei -46 ppm. Mehr Informationen lieferte das Protonen-gekoppelte ^{29}Si -NMR-Spektrum, da hier eine direkte Kopplung $^1J_{\text{SiH}}=390$ Hz und eine Kopplung $^2J_{\text{SiCH}_2}=8.1$ Hz auftraten (Abb.4b). Das ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum zeigte ebenfalls das Vorliegen einer CH_2 -Gruppe im Molekülgerüst an. Eine vollständige Zuordnung der weiteren ^{13}C -NMR-Signale (Abb.4c) erwies sich ebenso wie eine komplette Deutung des Protonenspektrums (Abb.4a) als nicht möglich (vgl. Experimenteller Teil). Trotz der Fülle der NMR-Daten konnte hieraus lediglich geschlossen werden, daß in dem Molekül die Baugruppe $-\text{CH}_2-\text{SiH}$ auftritt. Am besten decken sich alle für das Silan erhaltenen Daten mit dem folgenden Strukturvorschlag, ohne daß dieser jedoch als endgültig gesichert angesehen werden kann.



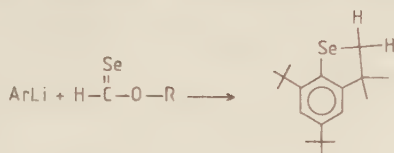
Analoge Fünfringe sind in der Literatur bei Reaktionen verschiedener Hauptgruppenelemente mit ArLi bekannt geworden. So bildet sich bei der Umsetzung von Arsen trichlorid mit (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)lithium nicht das (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)arsendichlorid, sondern ein fünfgliedriger Heterocyclus ²³).



Ein weiterer Fünfring wird bei der Behandlung von $\text{ArP}(\text{Cl})\text{R}$ mit *n*-Butyllithium erhalten²⁴⁾.



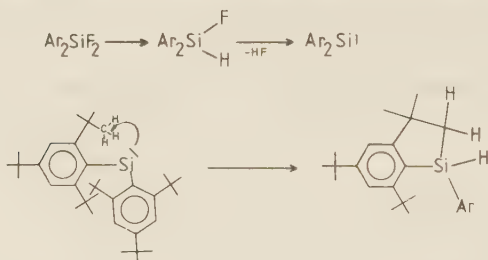
Ein analoges Beispiel beschreibt das folgende Reaktionsschema²⁵⁾:



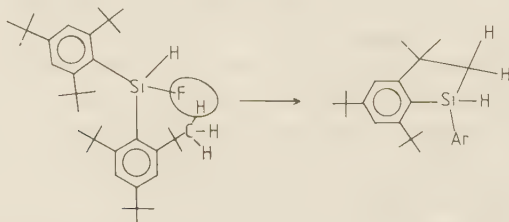
Die Bildung dieser Fünfringe führt zu außerordentlich komplizierten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Aber auch bei der intakten (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)gruppe kann die Einschränkung der freien Drehbarkeit um die Element-Ar-Bindung zusätzliche Aufspaltungen ergeben. So wurden beispielsweise im Chlorbis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphanoxid für die ortho- und para-ständigen *tert*-Butylgruppen sechs einzelne Signale im Protonenspektrum registriert¹⁴⁾. Kürzlich wurde über ein 2,4,6-tri-*tert*-butylphenoxy-substituierte 1,3,5,2,4,6-Trioxaphosphorin berichtet, das trotz des Vorliegens einer ArO -Gruppe je Phosphoratom und der daraus abzuschätzenden freien Drehbarkeit um die P-O bzw. $\text{O-C}(\text{Ar})$ -Bindung ebenfalls im Bereich der *tert*-Butyl- und der aromatischen Protonen nicht näher interpretierbare Aufspaltungen zeigte²⁶⁾.

Wenn unter den oben angeführten Einschränkungen aufgrund der NMR-Befunde bei der Reaktion des Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silans mit Lithiumaluminiumhydrid die Bildung eines Fünfringes angenommen wird, so sind zwei Wege hierzu denkbar.

- (a) Die primär verlaufende Bildung eines Silylens, Ar_2Si und nachfolgende Insertion des zweifach koordinierten Siliciums in eine der tert-Butylmethyl-CH-Bindungen:



- (b) Hydrierung einer Si-F-Bindung, gefolgt von einer intramolekularen HF-Abstraktion:



Um eine Entscheidung treffen zu können, welche dieser beiden Möglichkeiten die größere Wahrscheinlichkeit besaß, wurde die Hydrierung mit Lithiumaluminiumdeuterid wiederholt. Sollte der unter (a) angeführte Mechanismus ablaufen, so sollte unabhängig vom Hydrierungsmittel wiederum eine Si-H-Bindung im Endprodukt vorliegen, während bei Ablauf nach

Vorschlag (b) eine Si-D-Bindung auftreten sollte.

Die Umsetzung des Fluorsilans mit Lithiumaluminiumdeuterid wurde analog zur Reaktion des entsprechenden Hydrids vorgenommen. Auch hier war durch die HPLC-Analyse die Bildung nur eines Silans zu beobachten.

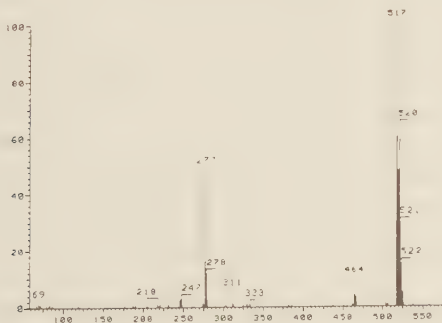
Die spektroskopischen Untersuchungen dieses Silans erbrachten folgende Ergebnisse:

I. Im IR-Spektrum waren die Si-H-Valenzschwingungen verschwunden, dafür traten zwei neue, für Si-D zu erwartende Banden bei 1560 und 1580 cm^{-1} auf. Die Berechnung mit Hilfe der reduzierten Massen ergab eine Bandenlage bei:

$\nu_{\text{SiD}} = 1567\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{SiD}} = 1539\text{ cm}^{-1}$ die mit den experimentell ermittelten Werten gut übereinstimmen.

II. Das ^1H -NMR Spektrum zeigte im Bereich von 5-3 ppm keine Signale mehr, was auf die Abwesenheit einer Si-H-Bindung hinwies.

III. Nach Aussage des Massenspektrums (CI, Isobutan) hatte sich die Molekülmasse um eine Masseneinheit auf $m/z = 519$ erhöht. Wieder trat ein weiterer Molekülpeak, $\text{M}-\text{D}^+$, $m/e = 517$ auf.



Diese Fakten weisen eindeutig darauf hin, daß der unter (b) vorgeschlagene Ablauf, Hydrierung einer Si-F-Bindung gefolgt von einer HF-Eliminierung aus der verbliebenen Si-F-Bindung und dem H-Atom einer ortho-ständigen tert-Butylgruppe, mit großer Wahrscheinlichkeit zutrif.

2140 Versuchte Halogenierung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan

Es war vorstehend nachgewiesen worden, daß Silane mit Chlor und der 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppe als Substituenten nicht auf dem Wege der direkten Transalkylierung zugänglich sind, da hierbei stets 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol als Zersetzungsprodukt resultierte. Die problemlos, wenn auch im Falle des diarylierten Silans überraschend ablaufende Hydrierung gestattete es jedoch, die Fluorsilane in hohen Ausbeuten in Hydridosilane zu überführen. Diese wiederum sollten nun problemlos durch H/Cl- oder H/Br-Austausch in die entsprechenden Halogensilane überführbar sein.

Im Vordergrund des Interesses stand dabei die Bildung des Trichlor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silans, das als Ausgangsmolekül für die angestrebte Synthese des ersten Disilins mit einer SiSi-Dreifachbindung dienen sollte.



Beim ersten Versuch dieser Art wurde unter strengem Luft und Feuchtigkeitsausschluß bei -60⁰C Chlor in eine Petrolether 40-60⁰C-Lösung des Silans geleitet und nach beendetem Einleiten das Reaktionsgemisch langsam aufgetaut. Bei -20⁰C trat eine explosionsartige Zersetzung ein. Die Untersuchung des im Kolben verbliebenen Anteils ergab, daß wiederum 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol als dominierende Komponente entstanden war.

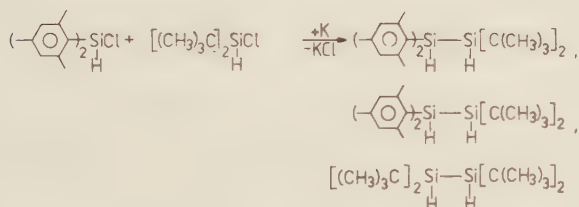
Wiederholungen der Umsetzung mit Brom als Halogenierungsmittel erbrachte das gleiche Ergebnis. Da der bei diesen Reaktionen mitgebildete Halogenwasserstoff offensichtlich

die spontane Spaltung der Si-Ar-Bindung auslöst, wurde in einem weiteren Versuch N-Chlorsuccinimid eingesetzt, das sich bisher bei der Chlorierung etwa der Mesitylsilane⁸⁾ bewährt hatte. Doch auch in diesem Falle wurde die Si-Arylbindung gespalten, was sich in der Isolierung des 1,3,5-Tri-tert-butylbenzols manifestierte.

Diese Ergebnisse lassen sich ebenso wie die erfolglosen Transalkylierungsversuche mit Chlorsilanen am besten durch eine primär eintretende Halogenierung einer oder mehrerer SiH-Bindungen, gefolgt von einer intramolekularen Halogenwasserstoffabspaltung interpretieren. Der so gebildete Halogenwasserstoff bewirkt dann eine spontan ablaufende Si-Aryl-Bindungsspaltung zum nachgewiesenen 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol.

2200 Synthese von Disilanen mit raumerfüllenden Substituenten

Sterisch überladene Disilane werden am besten durch Wurtz-analoge Kupplung der entsprechenden Halogenmonosilane und Alkalimetall gebildet^{7,13}). Bei der Bildung unsymmetrisch substituierter Disilane auf diesem Wege darf die Reaktion allerdings nicht zu schnell ablaufen, da sonst die symmetrisch substituierten Disilane in den Produkten dominieren. So sollten etwa bei der Synthese des für die Radikalbildungsreaktion interessanten 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityl-disilans durch Wurtz-analoge Synthese drei schwer zu trennende Produkte resultieren.



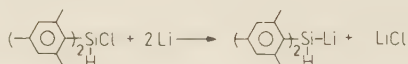
Da die oben beschriebene Reaktion über Silyl-Alkalimetallverbindungen ablaufen lag es nahe, zunächst eine stabile Metall-Siliciumverbindung herzustellen, die dann mit einem Halogensilan unter Alkalimetalleliminierung zum Disilan umgesetzt werden sollte^{27,28}), eine Methode, die bereits 1954 von Brook und Gilman beschrieben worden war²⁹). Das von ihnen dargestellte 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldisilan wurde durch Umsetzung von Triphenylsilyllithium mit Tri-

methylchlorsilan in Ether erhalten.

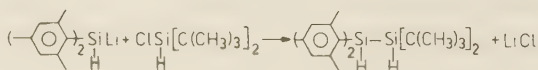
2210 Darstellung von 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityldisilan

Da arylsubstituierte Silylalkalimetall-Verbindungen sich gegenüber denen mit aliphatischen Gruppen als deutlich beständiger erwiesen hatten, wurde versucht, zunächst aus Chlordimesitylsilan die Silyllithiumverbindung herzustellen und dann im zweiten Schritt mit Di-tert-butylchlorsilan zu koppeln⁷⁾.

Nach einigen Lithiierungsversuchen mit grobstückigem Lithium, das kaum eine Reaktion einging und Naphthalin/Lithium, das fast ausschließlich das Tetramesityldisilan bildete⁷⁾, erwies sich eine Lithiumsuspension in THF als bestes Lithiierungsreagenz:



Bei den Reaktionsbedingungen mußte streng auf die Einhaltung einer Temperatur von 0°C geachtet werden, da ansonsten ein deutlicher Anteil an Tetramesityldisilan mitgebildet wurde. Die primär resultierende Silyllithiumverbindung konnte dann entsprechend der nachfolgenden Formelgleichung umgesetzt werden.



Die Beendigung der Reaktion ließ sich anhand der augenblicklich eintretenden Entfärbung der Lösung nach Zugabe der berechneten Menge Di-tert-butylchlorsilan feststellen.

Die Verbindung wurde durch Umkristallisation aus Ether ge-

reinigt und in einer Ausbeute von ca. 45% erhalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten sechs Signale bzw Signalgruppen auf, vier Singulettts bei $\delta=0.98$, 2.19, 2.42 und 6.75 ppm und zwei Dubletts für die beiden Si-H-Protonen bei $\delta=4.00$ ppm und $\delta=5.30$ mit einer Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz. Das Massenspektrum(EI,70 eV) zeigt den für diese Verbindung zu erwartenden Molekülpeak bei $m/z=410$. Die Si-H-Valenzschwingungen sind bei 2120 und 2110 cm^{-1} zu beobachten.

2220 Darstellung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan

Dieses sterisch extrem überladene Disilan wurde problemlos durch analoge Umsetzung des Dimesitylsilyllithiums mit Tri-fluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan erhalten.



Auffällig war die deutlich längere Reaktionszeit bei dieser Reaktion im Vergleich zur analogen Umsetzung mit Di-tert-butylchlorsilan. Während die letztgenannte Reaktion bei 0°C bis Raumtemperatur spontan ablief, war hier erst nach ca. 2 h bei Raumtemperatur eine Entfärbung eingetreten.

Die Aufarbeitung ergab einen weißen Feststoff, $\text{Fp}=155\text{--}156^\circ\text{C}$, in einer Ausbeute von 64%. Die Verbindung erwies sich als unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und konnte ohne weitere Schutzmaßnahmen an der Luft gehandhabt werden. Die Si-H-Valenzschwingung tritt bei 2170 cm^{-1} auf. Die massenspektrometrische Analyse wurde sowohl mit der Elektronenstoßionisationsmethode(EI) als auch mit der Chemischen Ionisation mit Isobutan als Stoßgas durchgeführt. Das EI-

Spektrum liefert wenig Hinweise, es treten lediglich massenarme Fragmentationen auf, das Molekölion $m/z=578$ fehlt ganz. Das CI-Spektrum zeigt folgende Massen : das Molekölion tritt als $M+H^+$ bei $m/z=579$ mit 25 % relativer Intensität auf. Der interessanteste Peak ist bei $m/z=559$ mit 100% zu beobachten. Diese Masse bedeutet eine HF-Abspaltung aus dem protonierten Molekölion und indiziert, daß unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Analyse das Disilen $Mes_2Si=SiArF+H^+$ die dominierende Komponente darstellt. Desweiteren traten auf: $m/z=459$ $M+H^+$ -t-Bu mit 37 % und $m/z=459$ $M+H^+$ -MesH mit 95%.

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale für zwei Mesitylgruppen bei $\delta=6.70$, 2.36 und 2.03 ppm und für eine Tri-tert-butylgruppe bei $\delta=7.46$, 1.52 und 1.26 ppm. Das Si-H-Proton tritt bei $\delta=5.82$ auf und ist durch Kopplung mit zwei Fluoratomen in ein Triplett aufgespalten. Die H-F-Kopplungskonstante beträgt $^3J_{HF}=10Hz$. Auffällig an diesem Triplett für das Si-H-Proton sind die relativ breiten Signale, die auf eine mögliche Rotationshinderung um die Si-Si-Bindung schließen lassen.

2230 Umsetzung von Fluor(dimethyl)(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan mit Kalium

Nach der problemlosen Synthese des monosubstituierten 2,4,6-tri-tert-butylphenylsubstituierten Disilans wurde versucht, ein Disilan mit zwei dieser extrem sperrigen Gruppen zu synthetisieren. Ein solches Disilan wäre bezüglich der später angeführten konformativen Analyse von großem Interesse. Wie schon mehrfach angeführt, ist die beste Methode zur Gewinnung sterisch überladener Disilane die Wurtz-analoge Synthese aus entsprechend substituierten Chlor-, Brom- und Iodmonosilanen¹³⁾. Fluorsilane sind in diese Reaktionen

entweder nicht oder nur mit negativem Ergebnis eingesetzt worden. Da jedoch im Falle der 2,4,6-tri-tert-substituierten Silane sich lediglich die Fluorsilane realisieren ließen, wurden einige Versuche zu ihrer reduktiven Kupplung unternommen. Um mögliche Nebenreaktionen auszuschließen, wurde das Fluor(dimethyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan als monofunktionelles Silan in die Wurtz-analoge Synthese eingesetzt.

Dazu wurde das Fluorsilan, gelöst in Toluol, bei ca. 80°C in eine Suspension von Kalium in Toluol getropft. Nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß wurde die Reaktion abgebrochen und aufgearbeitet. Nicht umgesetztes Kalium sowie die gebildeten Salze wurden abfiltriert und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der zurückbleibende Rückstand massenspektrometrisch untersucht. Die Analyse ergab, daß sich nicht das gewünschte Disilan gebildet hatte.

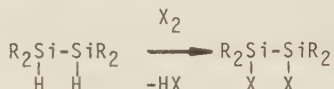


Im Massenspektrum traten zwar massenhöhere Ionen als die der Ausgangsverbindung auf, die jedoch nicht eindeutig zuzuordnen waren.

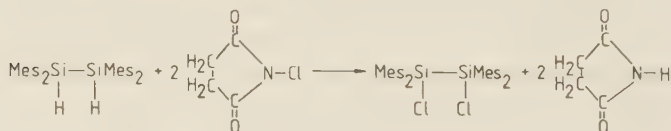
2300 Darstellung von Dihalogendisilanen

2310 Darstellung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-dimesityl-disilan

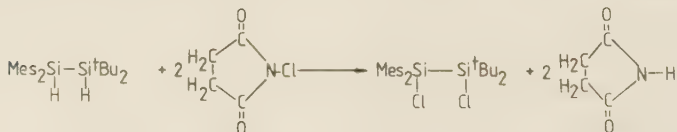
Sterisch abgeschirmte Tetraalkyldisilane lassen sich bequem durch direkte Halogenierung mit Chlor, Brom und Iod in 1,2-Dihalogendisilane überführen¹³⁾.



Schwieriger erweist sich die Halogenierung von Tetraaryldisilanen. So führte beispielsweise die direkte Chlorierung von Tetramesityldisilan selbst bei tiefen Temperaturen zur Ablösung der Mesitylreste³⁰⁾. Dagegen lieferte die Umsetzung dieses Disilans mit N-Chlorsuccinimid das 1,2-Dichlor-1,1-2,2-tetramesityldisilan in guter Ausbeute⁸⁾.



Das unsymmetrische 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityldisilan konnte ebenfalls mit N-Chlorsuccinimid problemlos in die Dichlorverbindung übergeführt werden.



Das Dichlordisilan zeigt im ¹H-NMR-Spektrum 4 Singulets bei δ=6.67, 2.49, 2.17 und 1.10 ppm. Eine Signalverbreiterung

durch Rotationshinderung um die Si-Si-Bindung wie sie im Dichlortetramesityldisilan auftrat ⁸⁾, ist hier nicht zu beobachten. Im Massenspektrum (EI, 70 eV) fehlt das Molekülion. Als massenhöchstes Fragment tritt das Ion $M-C_4H_{10}^+$ auf, der Peak $m/z=266$ bildet mit 100% relativer Intensität die Basis des Spektrums.

2320 Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit N-Chlorsuccinimid



Die analog vorgenommene Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit N-Chlorsuccinimid führte zu abweichenden Ergebnissen. Während bei tiefen Temperaturen kein Eintreten der Reaktion zu beobachten war, kam es in siedendem THF zu einer Zersetzung des Disilans, die sich in der Bildung von 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol äußerte.

Diese Beobachtung ist insofern interessant, weil nicht nur die versuchte Halogenierung der $ArSiH$ -Gruppierung zu einer spontanen $Si-C(Ar)$ -Bindungsspaltung führt, sondern selbst der angestrebte H/Cl -Austausch an einem benachbarten Siliciumatom offensichtlich die Zersetzung auslöst.

2400 Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Litiumorganylanen

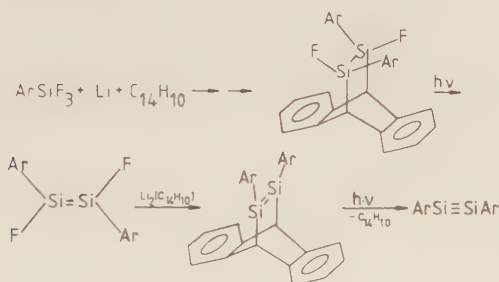
Die zunächst versuchte Transalkylierung mit dem sterisch

anspruchslosen Methyllithium führte nur teilweise zum gewünschten Produkt. Es resultierte ein Reaktionsgemisch, in dem massenspektrometrisch (CI, Isobutan) sowohl die gewünschte monomethylierte Verbindung als auch das Spaltprodukt Dimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan neben anderen Komponenten auftrat.

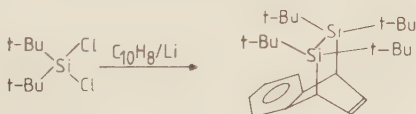
Die Umsetzung des Disilans mit tert-Butyllithium, die in sauerstofffreien Lösungsmitteln, wie Petrolether 40-60⁰C ausgeführt wurde, ergab eine rote Lösung die sich bei Sauerstoffzutritt langsam entfärbte und nach Erhitzen unter Rückfluß einen negativen Gilman-Test⁷⁰⁾ zeigte. Abdestillieren des Lösungsmittels führte zu einem roten Feststoff, dessen versuchte Charakterisierung in Zusammenhang mit der Analyse siliciumzentrierter Radikale erfolgen wird.

2500 Versuchte Synthese von Disilenen und Disilinen

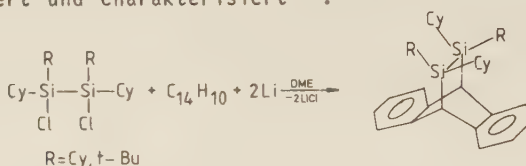
Da trotz vieler Bemühungen die Bildung von Molekülen etwa des Typs ArSiX_3 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ nicht gelungen war, wurde eine neue Synthesestrategie auf ihre Realisierbarkeit hin geprüft, bei der nach dem folgenden Formelschema zunächst ein Sila-funktionelles Disilen und in einem getrennten Schritt das gesuchte Disilin resultieren sollte.



Anthracen- oder auch Naphthalin-Addukte von Disilenen sind seit geraumer Zeit literaturbekannt. So bildet sich beim Umsatz von Naphthalin/Lithium mit Di-tert-butyl-dichlorsilan das Disilabicyclo 2.2.2 octadien³²⁾.

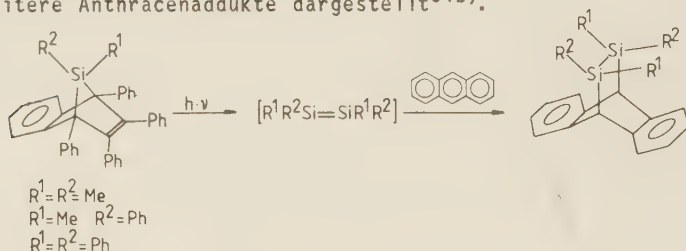


Durch den Umsatz von Dihalogendisilanen mit Anthracen/Lithium wurden in unserem Arbeitskreis folgende Addukte synthetisiert und charakterisiert³³⁾.



1984 gelang Matsumoto et al. auf gleiche Art die Synthese des Tetraisopropyl-Anthracenadduktes^{31a)}.

Auf photochemischem Wege wurden von Sakurai et al. einige weitere Anthracenaddukte dargestellt^{31b)}.



Trotz dieser zahlreichen Belege aus der Literatur war die Situation bei der hier angestrebten Umsetzung schwieriger, da in dem Ausgangssilan die durch eine außerordentlich hohe Bindungsdissoziationsenergie gekennzeichneten SiF-Bindungen vorlagen, die bisher nicht in solchen Umsetzungen einbezogen worden waren.

Die verschiedenen Reaktionen wurden entweder in THF oder Dimethoxyethan(DME) durchgeführt, wobei zunächst über mehrere Stunden die Aromat-Lithiumverbindung bei Raumtemperatur gebildet wurde und dann bei -78°C das Trifluor-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan, ebenfalls in THF oder DME gelöst, zugetropft wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei der Umsetzung mit Naphthalin/Lithium war zunächst auffällig, daß

sich zwar die Farbe von grün-blau nach rot-braun geändert hatte, jedoch eine Entfärbung auch bei mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur nicht eintrat. Erst drastischere Reaktionsbedingungen, etwa Erhitzen unter Rückfluß, führten zu einer Entfärbung. Die Aufarbeitung und anschließende Massenspektrometrische (EI, 70 eV) Charakterisierung ergab weder Hinweise auf einen möglichen Siliciumdreiring, noch auf ein Naphthalinaddukt.

Die Massenspektren des festen Reaktionsrückstandes wiesen vielmehr auf Produkte hin, die durch den Angriff einer Silyllithiumverbindung, ArSiF_2Li , auf das Lösungsmittel THF entstanden waren. Um eine solche Silyllithiumverbindung nachzuweisen, wurde elementares Brom gelöst in Petrolether zur Reaktionsmischung gegeben, die sich daraufhin sofort entfärbte.

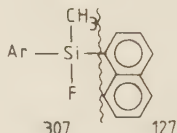
Die Untersuchung des nach Abdestillieren des Lösungsmittel verbliebenen Rückstandes ergab jedoch, daß kein gewünschtes Halogensilan des Typs ArSiF_2Br entstanden war.

Wie schon bei den vorher beschriebenen Halogenierungsversuchen der Hydridosilane war auch hier das 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol als dominierendes Umsetzungsprodukt nachweisbar. In einem weiteren Versuch dieser Art wurde das Difluor-(methyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan in die Umsetzung mit Naphthalin/Lithium eingesetzt. Die Wahl dieses Eduktes versprach wegen des Vorhandenseins von nur zwei SiF-Bindungen ein vielleicht weniger komplexes Produktspektrum als die Reaktionen mit dem Trifluorsilan.

Die Difluorkomponente wurde bei -78°C zur Naphthalin Lösung gegeben, auf Raumtemperatur gebracht und anschließend bis zur völligen Entfärbung auf 70°C erhitzt. Nach dem Absublimieren des Naphthalins wurde eine GC-MS-Analyse des Rückstandes durchgeführt, bei der sechs Hauptkomponenten erkennbar waren. Von diesen Fraktionen konnte nur für eine

aufgrund des Molekülions und des Fragmentierungsmusters im Massenspektrum der Konstitutionsvorschlag eines Fluor-(methyl)-1-naphthyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silans gemacht werden.

$m/z=434$



Das Fragmention $\text{Ar}(\text{CH}_3)\text{SiF}^+$ ließ sich auch in anderen Fraktionen finden.

Der Versuch, die möglicherweise auftretende Silyllithiumverbindung, $\text{Ar}(\text{CH}_3)\text{SiFLi}$, mit dem Chlorsilan $\text{ClSiH}(\text{t-Bu})_2$ zu kuppeln, mißlang; ausser Tri-tert-butylbenzol konnte bei der GC- und massenspektrometrischen Analyse des Reaktionsrückstandes nur noch Tetra-tert-butylidisilan nachgewiesen werden.

Da sich die Umsetzungen mit Naphthalin/Lithium als sehr wenig selektiv erwiesen hatten, wurde das Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit dem besseren Abfangreagenz Dilithioanthracen zur Reaktion gebracht.

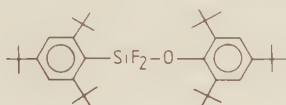
In orientierenden Versuchen hierzu war festgestellt worden, daß Dimethoxyethan (DME) dem THF als Lösungsmittel vorzuziehen war, da bei Verwendung dieses Solvens eine wesentlich geringere Produktpalette resultierte.

In einem charakteristischen Ansatz wurde die aus Lithium und Anthracen gebildete Verbindung bei -45°C mit Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan umgesetzt und anschließend das Produktgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Dabei hellte sich die Farbe von grün-blau nach hellgelb auf. Das DME wurde gegen Petrolether ausgetauscht und nach dem Abfiltrie-

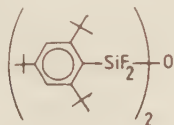
ren des ausgefallenen Anthracen der Rückstand durch präparative HPLC über eine Kieselgel-Säule mit n-Heptan als Laufmittel getrennt. Es wurden fünf Hauptprodukte gewonnen, die nach dem Abdestillieren des n-Heptans mit Hilfe der Massenspektrometrie und der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht wurden.

Im einzelnen konnten aus den erhaltenen fünf Fraktionen drei unterschiedliche Reaktionsprodukte charakterisiert werden:

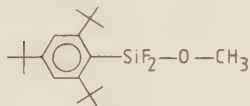
Fraktion 1 : M^+ $m/z=572,70\%$; $m/z=311,60\%$



Fraktion 2 : M^+ $m/z=638,14\%$; $m/z=311,40\%$



Fraktion 3 : M^+ $m/z=342,13\%$; $m/z=311,6\%$



In Fraktion 5 ließ sich nur das Fragmentation $m/z=311$ mit 100% rel. Intensität der Formel ArSiF_2^+ zuordnen.

Es bleibt festzuhalten, daß sich nicht die gewünschten Anthracenaddukte gebildet hatten. Weder ein Silylen, noch ein Disilen waren abgefangen worden. Das in fast allen Massenspektren zwischen 40-100% relativer Intensität auftretende Fragmentation $m/z=311(\text{ArSiF}_2^+)$ zeigt, daß es bei Reaktionen dieser Art nicht gelingt, in einem Reaktionsschritt zwei Fluoratome abzuspalten. Wie die identifizierten Reaktionsprodukte $\text{ArSiF}_2\text{OCH}_3$, $(\text{ArSiF}_2)_2\text{O}$ zeigen, ist es wohl

möglich, eine Si-F-Bindung zu substituieren. Für den Ablauf dieser Umsetzung kann die primäre Bildung einer Silyllithiumverbindung $\text{ArSiF}_2\text{Li} \cdot n\text{DME}$ durch F/Li-Austausch angenommen werden. Dieses Carbenoid-analoge Produkt reagiert weder durch intramolekulare Lithiumfluoridabstraktion zum Silylen und Folgeprodukten, noch durch intermolekulare Lithiumfluoridabspaltung mit überschüssigem Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan zum entsprechenden Disilan. Vielmehr kommt es durch einen Angriff auf das Lösungsmittel DME zu den nachgewiesenen sauerstoff-haltigen Produkten.

Offensichtlich ist die Carbenoid-analoge Verbindung zu stabil, um vergleichsweise schnell das Silylen zu bilden. Sie bietet somit keine Chance zur Realisierung der eingangs vorgeschlagenen Reaktionsfolge.

2600 Die empirische Kraftfeldmethode ^{34,35)}

In neuerer Zeit hat, durch den Einsatz leistungsfähiger Computer, die Anwendung und Bedeutung von Kraftfeldrechnungen (empirical force field Rechnungen, EFF) in der Chemie stark zugenommen. Durch die fortgesetzte Parametrisierung der Kraftfelder ist es nun auch möglich, andere als nur reine Kohlenwasserstoffverbindungen zu berechnen und bevorzugte Konformationen eines vorgegebenen Moleküls zu beschreiben und vorherzusagen. Gegenüber den quantenchemischen Verfahren bietet die Molekülmechanik den Vorteil, daß auch größere Moleküle mit schwereren Elementen oft mit großer Genauigkeit beschrieben werden können. Natürlich können solche Rechnungen nicht die experimentelle Strukturermittlung ersetzen, wohl aber vermögen sie in Fällen, in denen etwa keine geeigneten Kristalle zur Verfügung stehen oder die Elektronenbeugung in der Gasphase versagt, Voraussagen über die vermutete Struktur der Moleküle in der Gasphase zu liefern.

Die zugrundeliegende Philosophie bei Kraftfeldrechnungen ist die Beschreibung eines Moleküls durch eine Menge von Atomen, die durch elastische und harmonische Kräfte zusammengehalten werden. Diese Kräfte lassen sich als Summe der potentiellen Energien von Strukturelementen wie, z. B. Bindungslängen, Bindungswinkeln, Diederwinkeln und nicht-bindenden Wechselwirkungen beschreiben. Die Kombination dieser Energiefunktionen stellt dann das eigentliche Kraftfeld dar. Die Energie, E , eines Moleküls, die durch das Kraftfeld beschrieben wird, repräsentiert die Summe der Abweichungen von den idealen, spannungsfreien Strukturelementen.

$$E = \sum E_S + \sum E_B + \sum E_T + \sum E_{NB} + \sum E_{\text{out-of-plane}} + \sum E_{\text{stretch-bend}}^{(1)}$$

STRETCH BEND TORSION NONBOND

Diese Energie wird auch sterische Energie genannt. Die ste-

rische Energie ist die Differenz zwischen dem realen, gespannten Molekül und einem hypothetischen, nicht gespannten Molekül, bei dem sich alle Strukturelemente in einem spannungsfreien Zustand befinden und keinen Energiebeitrag liefern würden. So beschreibt E_{STRETCH} die Energie, die durch das Verlängern oder Verkürzen einer Bindung zwischen zwei Atomen entsteht, E_{BEND} beschreibt die Energie, die bei Winkeldeformation gewonnen wird u.s.w. .

Neben den in Gleichung (1) angegebenen Termen ist es möglich, noch weitere, weniger bedeutende Summanden einzufügen, wie z. B. elektrostatische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen.

Ausgehend von einer Startkonformation wird nun in der Minimierungsroutine des Programms über alle Atome, analog Gleichung (1), nach der günstigsten, d. h. der Konformation mit dem geringsten Energieinhalt bzw. der geringsten Spannungsenergie gesucht. Durch die Wahl verschiedener Startkonformationen muß sichergestellt werden, daß es sich bei einem errechneten Energieminimum um das absolute und nicht um ein lokales Minimum handelt.

Die einzelnen Terme der Gleichung (1) lassen sich wie folgt ermitteln.

Der Term E_S beschreibt die Änderung der Energie die durch Dehnung oder Stauchung einer Bindung hervorgerufen wird. Betrachtet man ein Molekül als eine Ansammlung von Massen, die durch Federn zusammengehalten werden, so lassen sich die Kräfte zwischen zwei durch Federn zusammengehaltene Massen mit dem Hookschen Gesetz beschreiben,

$$E_S = 1/2 \sum_{i=1}^N K_S(i,j) * (r(i,j) - r_0(i,j))^2 \quad (2)$$

N =Anzahl der Bindungen im Molekül

wobei r_0 die spannungsfreie Normallänge, r die reale Bindungslänge und $K_S(i,j)$ die Bindungskraftkonstante zwischen den Atomen i und j angibt.

Auf die gleiche Art lassen sich die Winkeldeformationen in einem Molekül beschreiben,

$$E_B = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M K_B(i,j,k) * (\theta(i,j,k) - \theta_0(i,j,k))^2 \quad (3)$$

M =Anzahl der Winkel im Molekül

θ bzw. θ_0 sind wieder realer bzw. spannungsfreier Winkel zwischen den Atomen i,j,k . K_B heißt Winkelkraftkonstante und ist ca. um den Faktor 10 geringer als die Bindungskraftkonstante. Der Unterschied in den Konstanten macht deutlich, daß es für ein Molekül energetisch günstiger ist, einen Winkel zu deformieren, als eine Bindung zu verlängern oder zu verkürzen.

Der Term E_T beschreibt mit der Formel

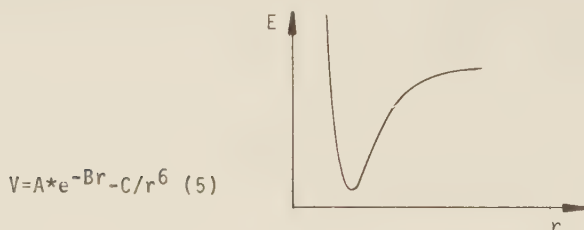
$$E_T = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^O V_0(w) * (1 + \cos(N(w) * D(w))) \quad (4)$$

O =Anzahl der Diederwinkel im Molekül

die Rotation um eine Bindung $B-C$ im Strukturfragment $A-B-C-D$. V_0 ist der Wert der Rotationsbarriere für die Drehung um die zentrale Bindung, D der Diederwinkel und n die Zähligkeit der Rotationsachse.

Ein weiterer wichtiger Term, der die Konformation entschei-

dend mitbestimmt, ist die Summe aus den nicht-bindenden Wechselwirkungen. Ihre Größe zu bestimmen ist wesentlich schwieriger³⁶⁾, besonders bei aromatischen Systemen. Eine gute Näherung für die nicht-bindenden Wechselwirkungen ist das Buckingham-Potential³⁷⁾.



Die Abb.5 zeigt die Zu- bzw. Abnahme der Energie als Funktion der Entfernung von zwei nicht miteinander gebundenen Atomen. r ist der Abstand, A, B und C sind Konstanten, die von den jeweiligen Atomen abhängen. Im Kraftfeld wird ein angepasster Ausdruck, der auf Hill zurückgeht, verwendet³⁸⁾.

$$E_{NB} = (8.25 \cdot 10^5 \cdot E(i,j) \cdot e^{-\frac{R(i,j)}{0.0736(D(i,j))}}) - 2.25 \cdot E(i,j) \cdot \frac{D(i,j)}{R(i,j)} \quad (6)$$

$D(i,j)$ = Summe der van-der-Waalsradien der Atome i und j

$R(i,j)$ = Abstand der Atome i und j

$E(i,j)$ = empirischer, charakteristischer Parameter der Energie für das Atompaar i,j

Da auch Moleküle mit sp^2 -hybridisierten Atomen berechnet werden sollen, muß noch ein weiterer Energiebeitrag in die Betrachtung einbezogen werden. Die "out-of-plane" Energie resultiert durch die Auslenkung eines an eine Doppelbindung gebundenen Atoms aus der Planarität des π -Systems. Beschrieben wird dies durch den folgenden Ausdruck³⁹⁾,

$$E_{\text{out-of-plane}} = 1/2 K (\delta - \delta_0)^2 \quad (7)$$

K = out-of-plane-Kraftkonstante

δ = Winkel zwischen der durch die Atome (A-B-C) aufgespannten Ebene und dem daran gebundenem Atom D (A-B-C)-D

Der letzte Summand in Gleichung (1) bezeichnet die "STRETCH-BEND"-Energie, die das Zusammenwirken von Bindungs- und Winkeldeformation beschreibt. Wird ein Winkel verkleinert, so resultiert daraus eine Verlängerung der mit dem Winkel verbundenen Bindungsabstände⁴⁰⁾. Dies Verhalten beschreibt Gleichung (8).

$$E_{\text{STRETCH-BEND}} = \sum 1/2 K_{i,j,k}^{SB} (|r_{i,j} - r_{i,j}^0| + |r_{j,k} - r_{j,k}^0|) \Delta \theta_{i,j,k} \quad (8)$$

$K_{i,j,k}^{SB}$ = Kraftkonstante für die Atomfolge i,j,k mit dem Winkel $\theta_{i,j,k}$

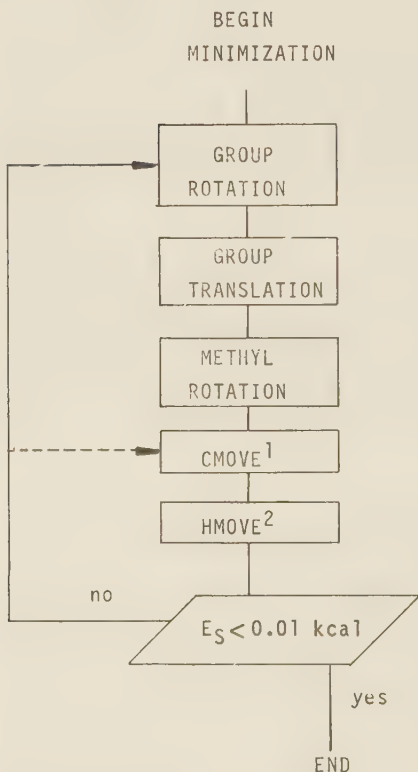
r bzw. r^0 reale bzw. spannungsfreie Bindungslänge

$$\Delta \theta = \theta - \theta_0$$

Die Methoden der Minimierung sind ausführlich diskutiert worden^{34,41)}. In den hier betrachteten Problemen wurde die "pattern-search"-Methode verwendet, die von Andose und Mislow³⁹⁾ als am besten geeignet für die vorliegenden Moleküle bezeichnet wurde. Ein gewisses Problem stellt die Behandlung von großen Gruppen, wie Aromaten oder tert-Butylgruppen in einem Molekül, dar. In der eigentlichen Minimierungsroutine werden die Koordinaten der einzelnen Atome variiert, die Bewegung eines Teils eines Moleküls erfordert aber die Bewegung von ganzen Atomgruppen zu einem Punkt minimaler Energie. Um dieses Problem befriedigend zu lösen, wurden von Andose und Mislow drei zusätzliche Unterprogramme geschrieben, die eine Gruppe als Ganzes vor der eigentlichen Mini-

mierung zu einem Punkt minimaler Spannungsenergie rotieren bzw. sich bewegen läßt³⁹⁾.

Abb. 6 zeigt ein Flußdiagramm des Minimierungsprogramms BIGSTRN¹⁸⁾.



¹SUBROUTINE CMOVE bewegt alle nicht H-Atome zu einem Punkt minimaler Energie; gebundene H-Atome werden als feste Einheit mitbewegt.

²SUBROUTINE HMOVE bewegt alle H-Atome.

In Tab.1 ist der verwendete Parametersatz zusammengefaßt.

In der Nähe des Minimums, d. h. bei nur noch kleinen Energieunterschieden, wurden in den vorliegenden Rechnungen die drei ersten Routinen aus Zeitersparnisgründen übersprungen und nur noch mit den eigentlichen Minimierungsroutinen CMOVE und HMOVE gerechnet.

Tab. 1

STRETCH 1)				TWIST 3)				NONBOND 4)			
TYPE	INTERACTION	V1	V2	TYPE	INTERACTION	V1					
1	C-H	4.60	1.094	15	C _{Ar} -C _{Ar} -C _{Ar} -C _{Ar} ⁻¹	.520	1	H...H	345.09600	4.52899	.68363
4	C _{Ar} -H	5.50	1.050	17	H-C _{Ar} -C _{Ar} -C	.000	2	H...C	479.83600	4.52899	.95055
9	C-C	4.40	1.512	19	H-C _{Ar} -C _{Ar} -C _{Ar}	.000	9	C...C	667.18500	4.52899	1.32168
11	C _{Ar} -C	4.40	1.500	20	C-C _{Ar} -C _{Ar} -C _{Ar}	.000	37	H...Si	295.52200	4.14237	.99997
15	C _{Ar} -C _{Ar}	7.65	1.390	21	C _{Ar} -C _{Ar} -C-H	.014	38	C...Si	410.90700	4.14237	1.39040
23	Si-C	2.92	1.820	22	C _{Ar} -C _{Ar} -C-C	.014	46	H...C _{Ar}	345.09600	3.93830	1.58130
24	Si-C _{Ar}	2.97	1.850	24	H-C-C-C	.500	47	C _{Ar} ...C _{Ar}	345.09600	3.48380	3.29970
25	Si-H	2.72	1.484	25	C-C-C-C	.500	48	C-C _{Ar}	479.83600	3.93830	2.19170
BEND 3)				26	H-C-C-C _{Ar}	.500	51	Si-C _{Ar}	295.52240	3.64262	2.16270
1	H-C-H	.20	111.20	53	C-C-Si-H	.690	OUT-PLANE 5)				
3	C-C-H	.24	107.80	54	Si-C-C-H	.500	1	Ar-H	.29000		
6	H-C-C _{Ar}	.24	107.80	59	C _{Ar} -Si-Si-H	.500	2	Ar-C	.80000		
17	C-C-C	.40	109.47	61	C-C-Si-C _{Ar}	.500	6	Ar-Si	.80000		
20	C _{Ar} -C-C	.40	109.47	76	H-Si-C _{Ar} -C _{Ar}	.014	STRETCH-BEND 6)				
33	C _{Ar} -C _{Ar} -C _{Ar}	.50	120.00	77	C _{Ar} -Si-C _{Ar} -C _{Ar}	.014	1	C-C-C	-.090		
34	C _{Ar} -C _{Ar}	.35	120.00	79	C-C _{Ar} -C _{Ar} -Si	.000	?	C-C-H	-.040		
35	C _{Ar} -C _{Ar} -H	.20	120.00	80	Si-C _{Ar} -C _{Ar} -C _{Ar}	.000	1) V1 : millidyn angstrom ⁻²				
46	C-Si-H	.46	108.80	85	H-Si-Si-H	.400	V2 : angstrom				
50	C-Si-C	.48	110.30	86	C _{Ar} -C _{Ar} -Si-Si	.000	2) V1 : millidyn rad ⁻²				
53	H-Si-H	.38	108.40	90	C _{Ar} -Si-Si-C _{Ar}	.400	V2 : grad				
65	H-Si-C _{Ar} (nH=1)	.46	108.40	93	Si-Si-C-C	.500	3) V1 : kcal mol ⁻¹				
66	H-Si-C _{Ar} (nH=2)	.46	109.40	94	C-Si-Si-H	.400	5) V1 : millidyn rad ⁻¹				
69	C _{Ar} -Si-C _{Ar} (nH=1)	.48	110.30	97	C-C-Si-C	.167	6) V1 : millidyn angstrom ⁻¹ rad ⁻¹				
70	C _{Ar} -Si-C _{Ar} (nH=2)	.48	110.20								
71	Si-C _{Ar} -C _{Ar}	.35	120.00								
77	C-C-Si	.40	109.47								
80	Si-Si-H	.32	108.60								
81	Si-Si-C	.30	110.30								
82	Si-Si-C _{Ar}	.32	109.00								

2610 Konformationsanalyse von alkyl- und arylsubstituierten Disilanen durch Kraftfeldrechnungen und Röntgenstrukturanalyse

Die 1,1,2,2-Tetraorganyldisilane $R_2HSi-SiHR_2$ schließen sich in ihrem konformativen Verhalten eng den entsprechend substituierten Ethanen $R_2HC-CHR_2$ an. Bei hinreichender Raumerfüllung der Organylreste R zeigen 1,1,2,2-Tetraalkylsubstituierte Ethane⁴²⁾ und Disilane^{43,44)} eine deutliche Präferenz für die gauche-Konformation während aromatisch substituierte Ethane^{42,45)} und Disilane^{9a)} die anti-Konformation bevorzugen.

So konnte für das 1,1,2,2-Tetra-tert-butylidisilan durch Kraftfeldrechnungen (EFF-Rechnungen)⁴³⁾ und durch 1H - bzw. ^{13}C -DNMR-Spektroskopie⁴⁵⁾ das Vorliegen der gauche-Konformation im Grundzustand nachgewiesen werden. Die Untersuchungen der statischen Stereochemie von 1,1,2,2-Tetramesityldisilan mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse, EFF-Rechnungen und 1H -DNMR-Spektroskopie belegten eindeutig die Präferenz der anti-Konformation für diese Moleküle.

Über das konformative Verhalten von unsymmetrisch substituierten Disilanen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen liegen dagegen noch keine Erfahrungen vor. Das 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityldisilan stellt nun einen ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse dar und wird im Folgenden einer genaueren Konformationsanalyse anhand von Röntgenstrukturdaten und EFF-Rechnungen unterzogen.

Ein weiteres, bezüglich der Grundzustandskonformation interessantes Molekül ist das sterisch extrem überladene 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan. Da diese Verbindung als erstes 2,4,6-tri-tert-butylphenylsubstituiertes Silan in Form von Einkristallen erhalten werden konnte, wurde ebenfalls versucht, sie durch eine Röntgenstrukturanalyse und ergänzende Kraftfeldrechnungen zu

charakterisieren.

2620 Konformationsanalyse von 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityldisilan

Als erster Hinweis für das Überwiegen der anti-Konformation von Di-tert-butylldimesityldisilan in Lösung können die ^1H -DNMR-Messungen gewertet werden, die bis zu einer Temperatur von -80°C keine Aufspaltungen im Bereich der Alkyl- bzw. der Arylprotonen zeigen. Sowohl Tetra-tert-butylldisilan⁴³⁾, als auch Tetramesityldisilan^{9a)} zeigen bei tiefen Temperaturen infolge der gauche Präferenz bzw. der C_2 -Symmetrie charakteristische Aufspaltungsmuster. Die Kraftfeldrechnung, die mit verschiedenen Eingabestrukturen ausgeführt wurde, kommt zu zwei Konformationen mit minimaler sterischer Energie. Abb.7a,b zeigt beide Moleküle als Stereobilder.

Abb. 7a
anti

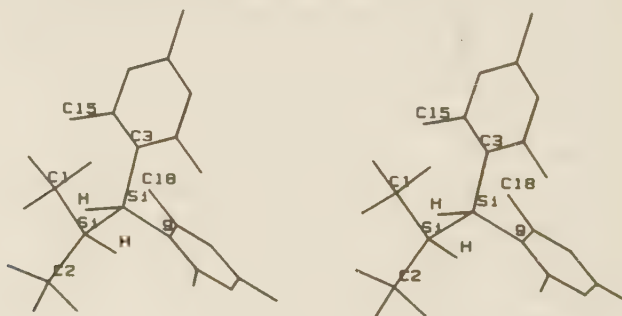
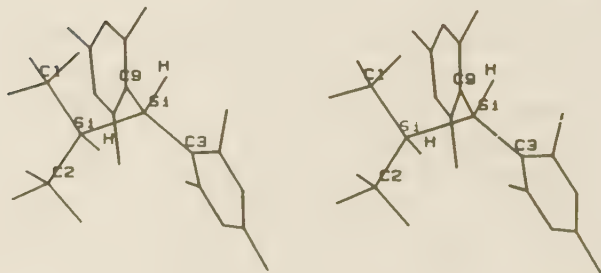


Abb. 7b
gauche



Die anti-Konformation erweist sich dabei um 2.2 kcal/mol energieärmer als die gauche Form. Die Unterschiede in wichtigen Bindungslängen und Winkeln sind dabei relativ gering (Tab.2a),

Tab. 2a

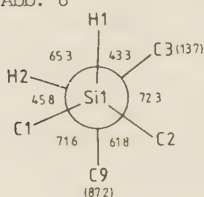
	anti-	gauche-Konformation	
Si-Si	239.5	239.7	
Si-C _{Mes}	187.2	188.4	pm
	189.1	187.7	pm
Si-C _{t-Bu}	190.2	190.1	pm
	190.1	190.1	pm
Si-Si-C3	126.2	123.1	0
Si-Si-C9	111.1	110.5	0
Si-Si-C1	113.1	109.7	0
Si-Si-C2	106.3	115.1	0
Si-Si-H	112.8	107.1	0
Si-Si-H	98.1	101.6	0

Tab. 2b

	anti-	gauche-Konformation	
Bindungsdehnung (STRETCH)	3.05	2.94	
Winkeldeformation (BEND)	11.56	11.22	
Torsion (TWIST)	1.74	4.57	
nichtbindende Ww. (NONBOND)	-7.92	-8.74	
"out-of-plane"	0.06	0.67	
"strech-bend"	-0.31	-0.33	
=====			
sterische Energie	8.19	10.33	kcal

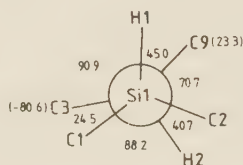
so daß die Differenz in der sterischen Energie zwischen anti- bzw. gauche-Konformation sich hauptsächlich in einem größeren Wert für die Torsionsspannung äußert (Tab.2b). Die EFF-Rechnung weist also eindeutig auf eine energieärmere anti-Konformation hin. Die Röntgenstrukturanalyse sichert diesen Vorschlag. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten für die anti-Konformation ist bemerkenswert gut (Abb.8b,c).

Abb. 8



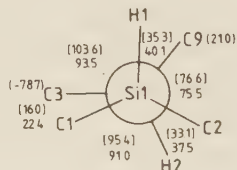
(a)

gauche-
berechnet



(b)

anti-
berechnet



(c)

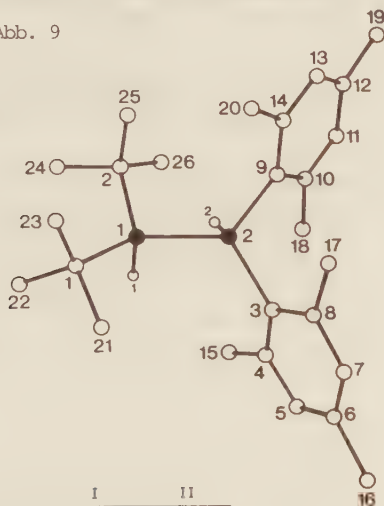
anti-Konformation
Röntgenstrukturanalyse

Lediglich in den Diederwinkeln treten kleinere Abweichungen ($\Delta\theta < 5.2^\circ$) auf. Tab. 3a,b enthält eine Gegenüberstellung aller wichtigen Abstände und Winkel, dabei ist darauf hinzuweisen, daß bei der Röntgenstrukturanalyse zwei unterschiedliche Moleküle in der Elementarzelle gefunden wurden, deren Werte etwas differieren. Die beiden Moleküle sind aber geometrisch fast identisch, so daß auf eine zusätzliche Betrachtung verzichtet werden kann.

Die aus den ^1H -DNMR und EFF-Rechnungen vorhergesagte anti-Präferenz von 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimethylsilan wird voll bestätigt. Die beiden Mesitylringe stehen nahezu senkrecht aufeinander (Abb.9,7a) und erlauben so die beste Anordnung der einzelnen Gruppen zueinander. Die Si-Si- und Si-C-Bindungsabstände sind offenbar durch van-der-Waals-Kontakte der substituierten Gruppen zueinander mit einem

Wert von $\bar{d}=239.8$ pm (Si-Si) und $\bar{d}=190.3$ pm (Si-C) vergrößert. Die bessere Raumausnutzung führt zusätzlich zu Winkeldeformationen an den beiden zentralen Siliciumatomen. So sind die Si-Si-C und C-Si-C Bindungswinkel im Mittel auf 113.5° aufgeweitet. Besonders auffällig ist die Aufweitung

Abb. 9



Tab.3

	I	II		I	II
Si(1) - Si(2)	239.5(2)	240.0(2)	Si(2) - Si(1) - C(1)	112.1(2)	113.1(2)
- C(1)	190.5(6)	190.0(6)	Si(2) - Si(1) - C(2)	106.7(2)	105.6(2)
- C(2)	190.7(6)	189.7(6)	Si(2) - Si(1) - H(1)	113 (2)	117 (2)
- H(1)	144 (5)	158 (4)	C(1) - Si(1) - C(2)	116.4(3)	116.4(3)
Si(2) - C(3)	189.7(5)	190.6(5)	C(1) - Si(1) - H(1)	103 (2)	103 (2)
- C(9)	190.6(5)	190.8(5)	C(2) - Si(1) - H(1)	106 (2)	102 (2)
- H(2)	138 (4)	149 (4)	Si(1) - Si(2) - C(3)	112.7(2)	113.9(2)
			Si(1) - Si(2) - C(9)	122.5(2)	120.3(2)
			Si(1) - Si(2) - H(2)	99 (2)	98 (2)
			C(3) - Si(2) - C(9)	109.3(2)	113.0(2)
			C(3) - Si(2) - H(2)	107 (2)	106 (2)
			C(9) - Si(2) - H(2)	105 (2)	102 (2)
Si(1) - Si(2)	239.4		Si(2) - Si(1) - C(1)	113.1	
- C(1)	190.2		Si(2) - Si(1) - C(2)	106.0	
- C(2)	190.3		C(1) - Si(1) - C(2)	116.4	
Si(2) - C(3)	187.3		Si(1) - Si(2) - C(3)	111.1	
- C(9)	189.2		Si(1) - Si(2) - C(9)	126.2	
			C(3) - Si(2) - C(9)	109.2	

Röntgenstruktur-
analyse
Moleküle I und II

Kraftfeldrech-
nung

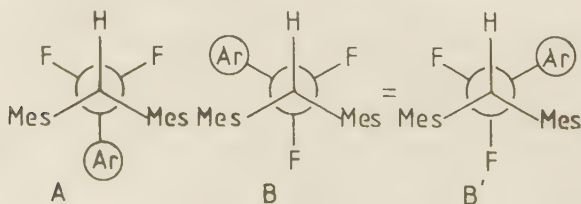
Bindungslängen in pm und Bindungswinkel in Grad

im Falle des Si-Si-C(9)-Winkels, der infolge der Anordnung der tert-Butylgruppe und des Mesitylringes an dieser Seite des Moleküls besonders beansprucht wird und auf 122^0 aufgeweitet ist. Ähnliche Verhältnisse wurden sowohl für das Tetramesityldisilan^{9a)} wie auch für das Tetra-tert-butyl-disilan^{43,44)} gefunden.

2630 Konformationsanalyse von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan

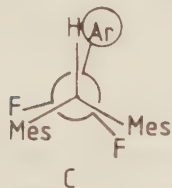
Informationen über das konformative Verhalten von Tri-tert-butylphenylsubstituierten Silanen sind in der Literatur nicht vorhanden. Beschrieben sind allerdings einige Röntgenstrukturanalysen von tri-tert-butylphenylsubstituierten Hauptgruppenelementen^{17,23,26)}. Auffallend ist in diesen Fällen die starke Verzerrung des Tri-tert-butylphenylringes, die im Falle des Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphorsäurechlorids¹⁷⁾ mit einem Interplanarwinkel im Ring von 162.2^0 im ersten und 160.9^0 im zweiten Ring beachtliche Ausmaße annimmt. Ähnliche Verhältnisse wurden in unserem Arbeitskreis für das 1,2-Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-3,3-di-tert-butyl-1,2,3-diphosphasiliran gefunden⁴⁶⁾.

Für die Titelverbindung lassen sich anhand eines Modells bei Drehung um die zentrale Si-Si-Bindung folgende als sinnvoll erachtete Startkonformationen formulieren:

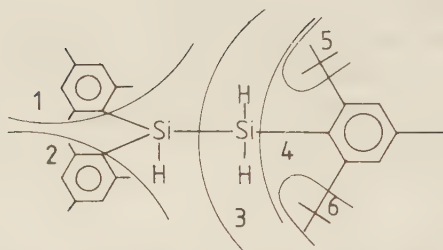


Neben den gestaffelten Konformationen wurde zusätzlich die

unter C angeführte verdeckte Form mit in die Rechnung einbezogen, da diese zumindest nach simplen Modellbetrachtungen eine optimale Entfernung der großvolumigen Arylgruppen voneinander garantieren sollte.



Für die Kraftfeldrechnung wurden alle drei Konformationen als Eingabestrukturen benutzt. Die Anordnung der aromatischen Ringe zueinander ergab sich aus dem Modell. Für die EFF-Rechnung wurden die nicht parametrisierten Fluoratomme durch Wasserstoffatome ersetzt, was in Anbetracht ihrer ähnlichen van-der-Waalsradien in Molekülen dieser Art zulässig sein sollte. Eine weitere Vereinfachung wurde bei den Rechnungen durch das Weglassen der para-tert-Butylgruppe getroffen. Durch die Auslassung dieser Gruppe, die auf das Geschehen im Zentrum des Moleküls keinen Einfluß ausüben sollte, konnte Rechenzeit eingespart werden, die für ein 80-atomiges Molekül schon erheblich ist (ca. 20-30 h auf einem A600 HP 1000). Eine Testmodellrechnung, bei der die para-tert-Butylgruppe nach dem Auffinden des Minimums nachträglich eingeführt wurde, zeigte, daß die gemachte Annahme richtig war: es traten keine wesentlichen Änderungen in Bindungslängen oder -winkeln auf. Das Molekül wurde für die Rechnung in 6 Gruppen geteilt, die frei relaxieren konnten.



Alle Eingabestrukturen führten zu Energieminima, die sich allerdings deutlich in den Energiewerten unterschieden. In Tab.4 sind die aus den Rechnungen erhaltenen sterischen Energien, sowie die Beiträge der einzelnen sterischen Größen zusammengefaßt.

Tab. 4

Konformation	A	B// [*]	B// [*]	C
Bindungsdehnung (STRETCH)	6.78	4.42	7.83	5.91
Winkeldeformation (BEND)	21.78	12.73	23.00	16.20
Torsion (TWIST)	4.48	9.08	2.81	6.14
nichtbind. Ww. (NONBD)	0.34	-4.72	1.41	0.86
out-of-plane	0.85	2.14	0.53	1.49
strech-bend	-1.36	-0.86	-1.56	-1.06
=====				
sterische Energie	32.87	22.79	34.03	29.55

*Diese beiden Konformationen resultieren aus einer anderen Stellung der Aromaten zueinander.

Abb. 10 faßt die Ergebnisse der Rechnungen in Form von vier Stereobildern zusammen, wobei die Blickrichtung entlang der Si-Si-Bindung gewählt wurde.

Abb. 10

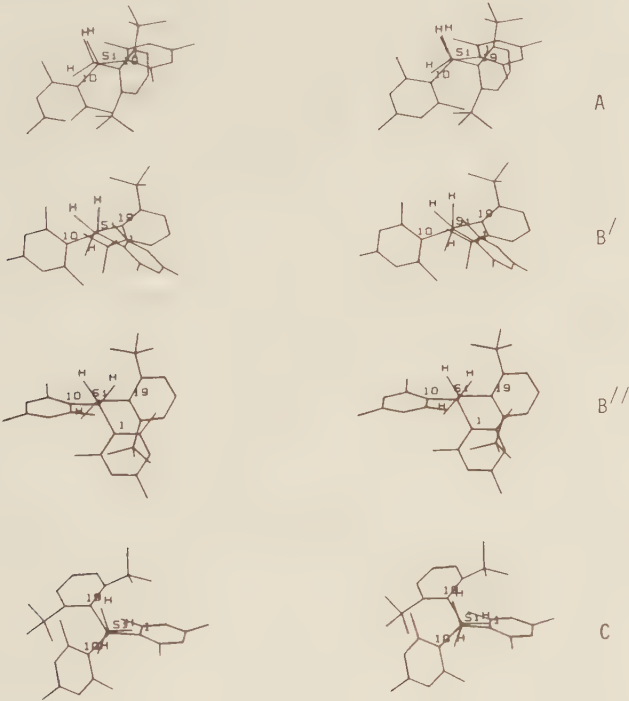
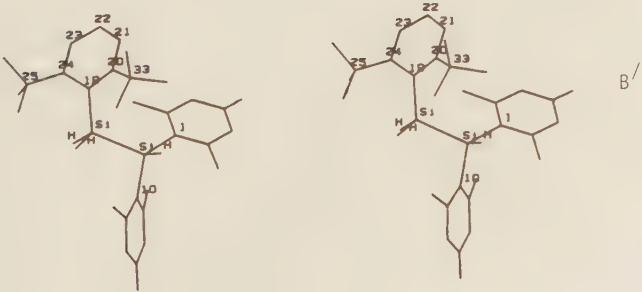


Abb. 10a



In Abb. 10a ist die Energieärmste Konformation zusätzlich von einem anderen Blickwinkel aus gezeigt.

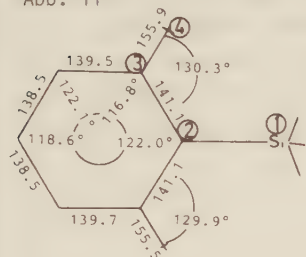
Es bleibt festzuhalten, daß nur eine energetisch günstigste Konformation als globales Minimum gefunden wurde. Alle anderen Anordnungen liegen deutlich über der Energie dieser Minimumkonformation. Die Tabelle 4 weist darauf hin, daß in der energetisch günstigsten Konformation im Gegensatz zu den Nebenminima ein sehr hoher Energiebeitrag, 9.08 kcal/mol, aus der Torsionsspannung resultiert. Alle anderen Beiträge sind geringer als in den energetisch ungünstigeren Rotameren.

In Abb. 11 sind einige wichtige Bindungsabstände und Winkel der verschiedenen Endstrukturen zusammengestellt. Auffallend ist der große Interplanarwinkel von 149° im tri-tert-butyl-substituierten Benzolring der Konformation B'. Auch die Auslenkung der ortho-tert-Butylgruppen am Ring ist hier mit einem Diederwinkel $\text{Si-C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{t}}\text{-Bu}$ von 45° extrem. Betrachtet man Winkel und Abstände der Rotamere im Vergleich, so sind die Abweichungen von den Normalwerten bei der energetisch günstigsten Konformation am geringsten, bei allen anderen Formen sind deutliche Unterschiede festzustellen. Dies läßt den Schluß zu, daß dieses Disilan dem sterischen Zwang, den der Tri-tert-butylphenylsubstituent ausübt, vornehmlich durch eine Abknickung des Ringes und zusätzlich durch ein Herausklappen der ortho-tert-Butylgruppen aus der Ringebeane ausweicht. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei der EFF-Rechnung für das Di(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-disilan gefunden, die in Kapitel 2125 beschrieben ist.

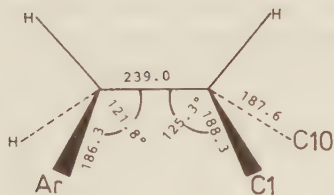
Ein Interplanarwinkel von 149° für den Benzolring erscheint allerdings relativ hoch. Sowohl für das Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphorsäurechlorid¹⁷⁾ als auch für das 1,2-Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-3,3-di-tert-butyl-1,2,3-diphosphasiliran⁴⁶⁾ wurden Winkel von 161° bzw. 160° gefunden. Eine Möglichkeit, die starke Verbiegung des Ringes bei der

Rechnung zu vermeiden, wäre eine Erhöhung des Torsionspoten-

Abb. 11

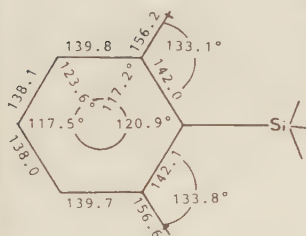


A

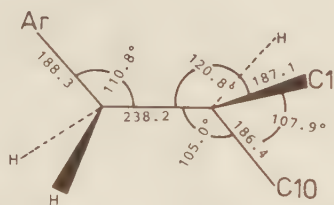


φ : 164.9°
166.6°
 ω : 23.3°
22.0°

A

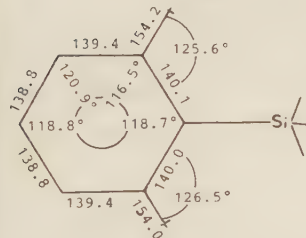


B''

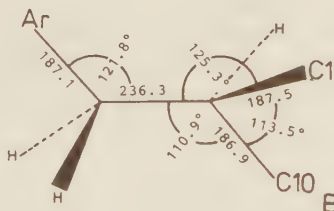


φ : 176.1°
177.9°
 ω : 6.0°
3.2°

B''

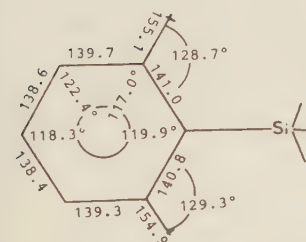


B'

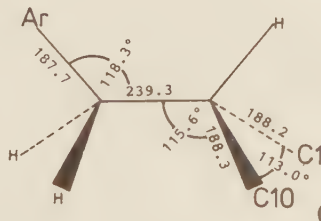


φ : 149.1°
148.8°
 ω : 46.2°
45.5°

B'



C



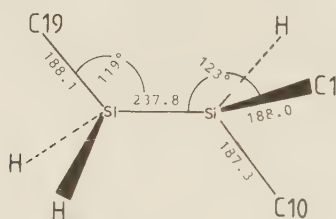
φ : 164.1°
156.1°
 ω : 27.1°
36.4°

C

φ : Interplanarwinkel im Tri-tert-butylphenylsubstituenten

ω : Auslenkung der ortho-tert-Butylgruppen; Diederwinkel 1-2-3-4

tials³⁶⁾ für die Aryl-C-Atome, um die Benzolringe zu versteifen. Wird für die Kraftkonstante der Torsion ein Wert von 25.00 eingegeben, so führt dies für die energieärmste Konformation neben einem größeren Interplanarwinkel von 164^0 zu einer Erhöhung der sterischen Energie auf 29.09 kcal. Desweiteren werden Winkel und Bindungslängen leicht vergrößert.

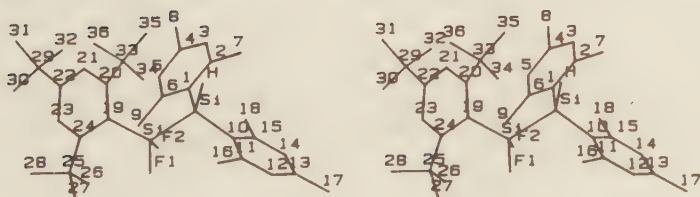
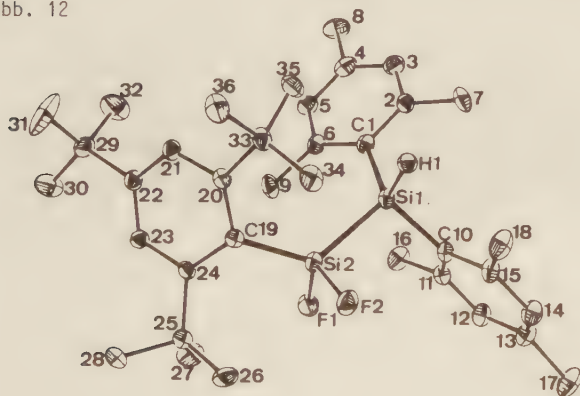


Um die gemachten Annahmen über das konformative Verhalten des ersten Tri-tert-butylphenylsubstituierten Disilans zu überprüfen und gegebenenfalls zu bestätigen, war es von besonderem Interesse, für dieses sterisch sehr anspruchsvolle Molekül eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

2631 Röntgenstrukturanalyse von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1- (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan

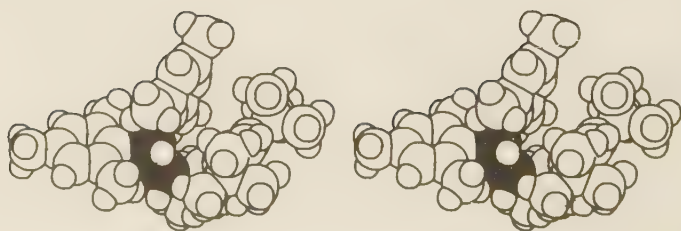
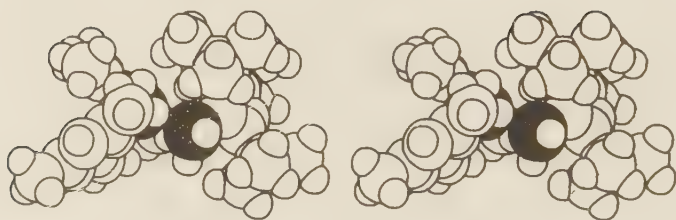
In Abb.12 und 13 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse dargestellt.

Abb. 12

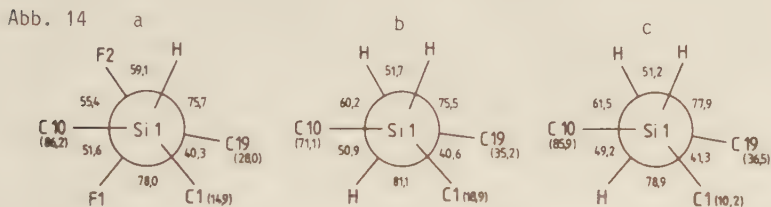


Auch hier ist eine erhebliche Deformation des überladenen Benzolringes zu erkennen, der Interplanarwinkel zwischen den

Abb. 13 Röntgenstrukturanalyse
als Kalottenmodell im Stereobild



Ebenen aus den C-Atomen 24-19-20 und 20-21-23-24 beträgt 165^0 . Die Konformation B, die durch die Kraftfeldrechnung als stabilste vorhergesagt wurde, ist damit bestätigt worden. In Abb. 14 a und b sind die Ergebnisse aus Röntgenstrukturanalyse und der Kraftfeldrechnung gegenüber gestellt.

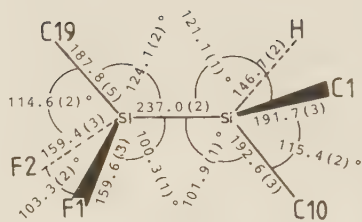
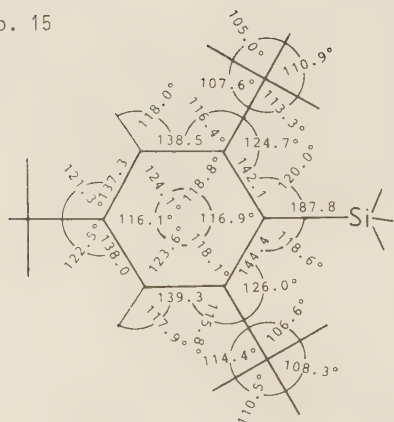


Wie ein Vergleich von Bindungswinkeln, Bindungsabständen und Torsionswinkeln ausweist (Abb.15), stimmen die Daten aus der Minimierung der Kraftfeldrechnung recht gut mit denen aus der Röntgenstrukturanalyse im Rahmen der getroffenen Vereinfachungen überein. Etwas größere Abweichungen treten nur in den Diederwinkeln auf, was auf die größere Deformation des Tri-tert-butylphenylringes in der EFF-Rechnung zurückzuführen ist. Diese größere Deformation erlaubt den Mesitylsubstituenten, andere Torsionswinkel einzunehmen als sie im realen Molekül auftreten.

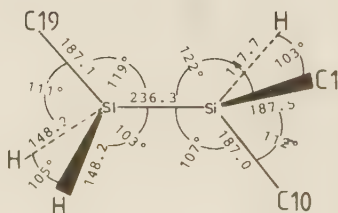
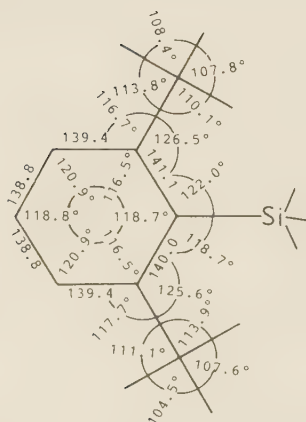
Um zu prüfen, ob das absolute Minimum und nicht ein lokales Minimum berechnet worden war, wurden die Werte der Röntgenstrukturanalyse als neue Eingabestruktur benutzt. Dabei resultierte die in Abb.14,15c wiedergegebene Konformation, die sich gegenüber der rechnerisch ermittelten Form (b) als um ca. 1 KJ stabiler erwies. Dieses Beispiel zeigt erneut auf, daß bei EFF-Rechnungen schon kleine Änderungen in der Energie einen großen Einfluß auf die Dieder- und Torsionswinkel haben können.

Auch die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß sich die steri-

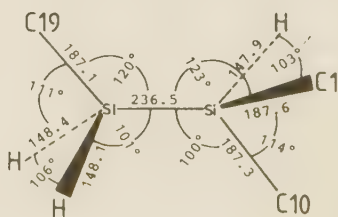
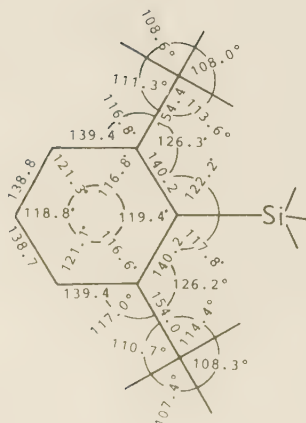
Abb. 15



(a)



(b)



(c)

sche Überladung weniger in Verlängerungen der Bindungsabstände, sondern bevorzugt in der Aufweitung von Bindungswinkeln und einer Deformation der Tri-tert-butylphenylgruppe äußert.

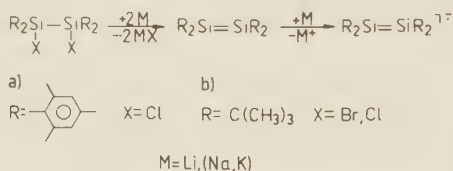
Obwohl die EFF-Rechnung für dieses Molekül eine doppelt so große Spannungsenergie wie für das vorher besprochene 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityldisilan liefert, ist die Si-Si-Bindungslänge mit 237.0 pm um 2.8 pm kürzer als in diesem Disilan. Verglichen mit der Si-Si-Bindungslänge im Tetramesityldisilan ($\bar{d}$ = 235.6 pm)^{9a)} ist sie gerinfügig länger. Die Si-C(Mesityl)abstände sind mit $\bar{d}$ = 192.2 pm gegenüber denen in den oben genannten Verbindungen leicht (3 bzw. 2 pm) verlängert.

Überraschenderweise liegt der Si-C₁₉(Ar)-Abstand mit 187.8 pm in der Nähe des Normalwertes. Die van der Waals Kräfte zwischen den H-Atomen benachbarter Substituenten führen nicht zur Bindungsverlängerung, sondern zur Deformation des Ar-Ringes und zu einer extremen Auslenkung der ortho-tert-Butylgruppen, die sich in den Diederwinkeln Si2-C19-C20-C25 und Si2-C19-C24-C25 von jeweils 43° äußert. Auch die Winkel C19-C20-C33 und C19-C24-C25 sind mit 124° und 126° erheblich aufgeweitet. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die ortho-Methylgruppen in den Mesitylsubstituenten, hier beträgt der Winkel C-C-C(Methyl) im Mittel 123°.

Betrachtet man das Molekül entlang der Si-Si-Bindung, so fällt auf, daß sich die aromatischen Substituenten alle auf einer Molekülhälfte konzentrieren und der Ar-Substituent fast parallel zum einen Mesitylring steht (Abb. 10 B').

2700 Darstellung langlebiger siliciumzentrierter Radikale

Während der Nachweis von kurzlebigen Silylradikalen in der Literatur einen breiten Raum einnimmt⁴⁷⁻⁵⁷), konnten wir in neuerer Zeit einige sehr langlebige Spezies vorstellen^{8,7}). Durch Enthalogenierung von sterisch überladenen 1,2-Dihalogendisilanen mit Alkalimetallen erhielten wir über die Stufe der Disilene symmetrisch substituierte Disilenylradikalanionen, die durch die ESR- und zusätzlich durch die ¹H-ENDOR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten, beispielsweise:

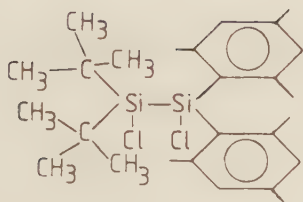


Die erhaltenen ESR-spektroskopischen Daten sind in Tab.5 zusammengestellt.

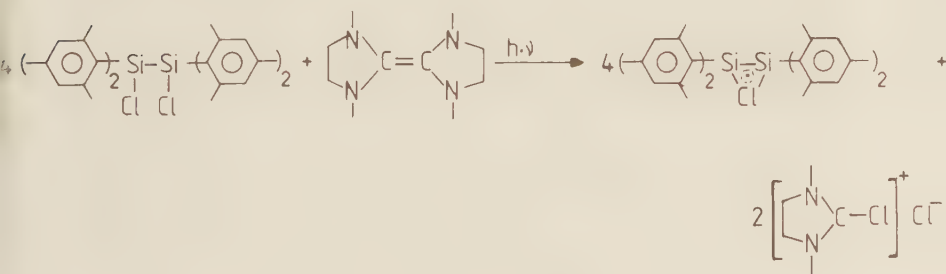
Ein wichtiges Indiz für das Vorliegen der Disilenyl-Radikalanionen, war neben dem Auftreten nur einer Kopplungskonstanten die Intensität der ²⁹Si-Kopplung mit dem freien Elektron, die die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an beiden Siliciumatomen wiedergibt. Wird die Symmetrie im Molekül gestört, so sollten zusätzliche Informationen über diese reaktiven Teilchen gewonnen werden können.

Das 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityldisilan stellt den ersten sterisch überladenen Vertreter dieser Art dar, bei dem ein Siliciumatom zwei sperrige tert-Butylliganden, das andere zwei raumerfüllende Mesitylsubstituenten

enthält.



Zusätzlich zu den Disilanyl-Radikalanionen war während der Diplomarbeit ein neuer Typ siliciumzentrierter Neutralradikale nachgewiesen worden⁸⁾. Bei der Umsetzung von 1,1-Dichlor-1,1,2,2-tetramesityldisilan mit einem elektronenreichen Tetraaminoethylen⁶¹⁾ resultierte das im folgenden Formelschema wiedergegebene chlorverbrückte Disilanylradikal, dessen Konstitution durch hochaufgelöste ESR-Spektren gesichert wurde.



Auch bei diesem Reaktionstyp war es von Interesse zu beobachten, wie sich die Substitutionsverhältnisse im 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityldisilan auf den Habitus der ESR-Spektren eines nach der gleichen Methode erzeugten Neutralradikals auswirkten.

2710 Umsetzung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityl disilan mit Lithium

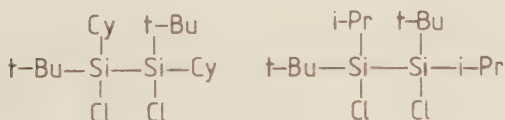
Die Umsetzung des unsymmetrisch substituierten Dichlordisilans mit Lithium ergab ebenfalls ein bei Raumtemperatur ungewöhnlich stabiles Silylradikal mit einer mittleren Lebensdauer von $\tau_{1/2} = 8$ h. Schwierigkeiten beim "Anspringen" der Reaktion des Dichlordisilans mit Lithium wurden durch den Einsatz von Ultraschall über einen kurzen Zeitraum beseitigt.

Der Vergleich der hier aufgezeichneten ESR-Daten mit denen, die für die symmetrisch substituierten Disilane erhalten worden waren, ließ einige Unterschiede erkennen. Während bei diesen das Intensitätsverhältnis von Hauptsignal zu ^{29}Si -Satelliten von ca. 1:0.09 für eine identische Aufenthaltswahrscheinlichkeit des radikalischen Elektrons an beiden Siliciumatomen sprach, weist das in diesem Fall gefundene Verhältnis von 1:0.047 auf die stärkere Lokalisierung des radikalischen Elektrons an einem Siliciumatom hin. Damit im Einklang steht auch die Kopplungskonstante der beiden ^{29}Si -Satelliten die mit 8.65 mT deutlich größer ist als in den symmetrisch substituierten Disilanylradikalanionen (vgl. Tab. 5). Das Fehlen einer Hyperfeinstruktur spricht dafür, daß sich das radikalische Elektron vorwiegend am mesityl-substituierten Teil des Moleküls aufhält. Auch im Tetra-mesityldisilanyl-Radikalanion war keine Hyperfeinstruktur gefunden worden, während im Tetra-tert-butyldisilanylradikalanion eine Hyperfeinwechselwirkung mit allen 36 Protonen dieser Verbindung nachweisbar war.

Für das unsymmetrisch substituierte Disilanylradikalanion sollte damit das folgende Formelschema mit den gemachten Annahmen gut in Einklang stehen.

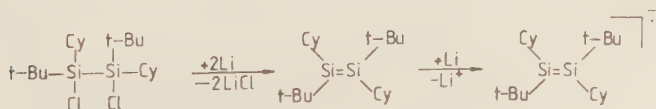


Aus anderen Untersuchungen in unserem Arbeitskreis³³⁾ standen zwei weitere sterisch überladene Disilane mit folgendem Substitutionsmuster zur Verfügung.



Die reduktive Enthalogenerierung dieser Disilane führte ebenfalls zu relativ langlebigen Disilanyl-Radikalanionen, deren ESR-Daten ebenfalls in Tab.5 angeführt sind. Das aus der Umsetzung des 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan resultierende Signal läßt aufgrund der hohen Satellitenintensität von über 0.1 und der kleinen ²⁹Si-Kopplungskonstante von ca. 1.1 mT keinen endgültigen Schluß auf das Vorhandensein von Disilanylradikalanionen zu. Vielmehr sprechen die Fakten eher für das Vorliegen eines cyclischen Silanylradikals, etwa des Radikalanions des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetra-isopropylcyclotetrasilans.

Das Spektrum, das aus der Umsetzung von Lithium mit 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan erhalten wurde, weist mit einer Intensität von 1:0.09 von Haupt- zu Satellitensignalen wieder auf die identische Aufenthalts-



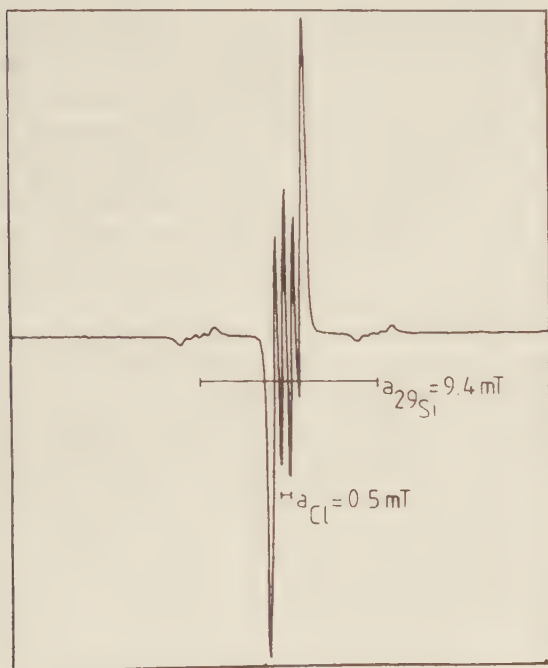
wahrscheinlichkeit des radikalischen Elektrons an beiden Siliciumatomen hin. Die ^{29}Si -Kopplungskonstante von 4.98 mT fügt sich gut in die bereits ermittelten Werte für Disilenyl-Radikalanionen ein. Infolge der vielen unterschiedlichen Protonen ist es nicht verwunderlich, daß sich im Spektrum zwar eine beginnende Aufspaltung abzeichnet, diese aber nicht aufgelöst wird.

Tab. 5 Langlebige Siliciumzentrierte Radikale

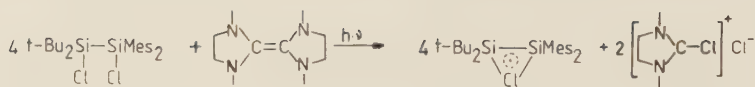
Radikalanion	g-Wert	a_{Si} (mT)	a_{H} (mT)	$\tau_{1/2}$
$\text{t-Bu}_2\text{Si}=\text{Si}-\text{t-Bu}_2]^{\cdot-}$	2.0035	3.36	0.038	6 min
$\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2]^{\cdot-}$	2.0031	4.96	-	> 1 d
$\text{Cy}(\text{t-Bu})\text{Si}=\text{Si}(\text{t-Bu})\text{Cy}]^{\cdot-}$	2.0033	4.98	0.01	12 h
$\text{Mes}_2\text{Si}-\underline{\text{Si}}-\text{t-Bu}_2]^{\cdot-}$	2.0033	8.65	-	8 h
Ausgangsverbindung				
$(\text{t-Bu})(\text{i-Pr})\text{Si}(\text{Cl})-\text{Si}(\text{Cl})(\text{i-Pr})(\text{t-Bu})$	2.0035	1.1	-	> 1 d
$\text{i-Pr}_2\text{Si}(\text{Cl})-\text{Si}(\text{Cl})-\text{i-Pr}_2$	2.0037	2.28	-	> 1 d

2720 Umsetzung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityl disilan mit einem Tetraaminoethylen unter Belichtung

Wird das unsymmetrisch substituierte Dichlordisilan nach der Lappert schen Methode^{61,62)} mit einem elektronenreichen Tetraaminoethylen umgesetzt, so resultiert ein Radikal, dessen ESR-Spektrum nachstehend angeführt ist.



Es handelt sich dabei um ein zur Tetramesitylverbindung analoges chlorverbrücktes Disilanylradikal .



Mit einer Halbwertszeit von 10 min bei 220K besitzt es etwa die gleiche Lebensdauer wie das mesitylsubstituierte Radikal⁸⁾.

Die Konstitution des Radikals wird durch das ESR-Spektrum gestützt, in dem sowohl das Hauptsignal, wie auch die Signale der ^{29}Si -Satelliten durch Kopplung zum verbrückenden Chloratom mit einem Kernspinn von $I=3/2$ in Quartetts aufgespalten sind. Die Cl-Kopplungskonstante beträgt $a_{\text{Cl}} = 0.5 \text{ mT}$ und ist damit etwas kleiner als im Chortetramesityldisilanylradikal. Auch die Kopplung des radikalischen Elektrons zu den ^{29}Si -Isotopen ist mit $a_{\text{Si}} = 9.4 \text{ mT}$ etwas geringer als im rein mesitylsubstituierten Produkt.

Das Intensitätsverhältnis von Hauptsignal zu Satelliten beträgt wiederum 1:0.09 und spricht damit ebenso wie das Vorliegen nur einer Kopplungskonstanten a_{Si} für die identische Aufenthaltswahrscheinlichkeit des radikalischen Elektrons an beiden Si-Atomen und damit für den Konstitutionsvorschlag.

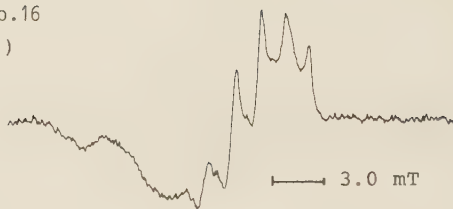
2730 Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan mit tert-Butyllithium



Wie bereits vorher (2400) erwähnt wurde beim Umsatz des Disilans $\text{ArSiF}_2\text{-SiHMe}_2$ mit tert-Butyllithium in Petrolether bei Raumtemperatur eine reaktive rotbraune Lösung erhalten, die sich bei Sauerstoffzutritt entfärbte. Wurde das Lösungsmittel abdestilliert, so blieb ein roter Feststoff zurück, der bei der massenspektrometrischen Analyse keine Rückschlüsse auf die Konstitution der gebildeten Produkte zuließ. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren gegenüber der Ausgangsverbindung keine deutlichen Veränderungen zu bemerken. Um zu prüfen, ob in dem Reaktionsrückstand reaktive Teilchen gebildet worden waren, wurde vom festen Rückstand ein ESR-Spektrum angefertigt. Es wurde ein unsymmetrisches Festkörpersignal erhalten, das zwar auf stabile Radikale hinwies, aber keine Angaben über die gebildete Spezies zuließ. Um mehr über die Bildungsweise und die gebildeten Radikale zu erfahren, wurden Reaktionen zwischen den Edukten in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt und die daraus resultierende Spezies im ESR-Spektrometer vermessen. Es zeigte sich, daß Anzahl und habitus der aufgezeichneten Signale sowohl vom Lösungsmittel, als auch von der Reaktionszeit abhängen. Abb. 16 faßt die einzelnen Messungen zusammen.

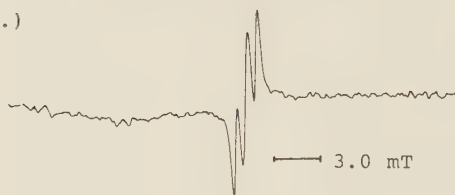
Abb.16

a.)



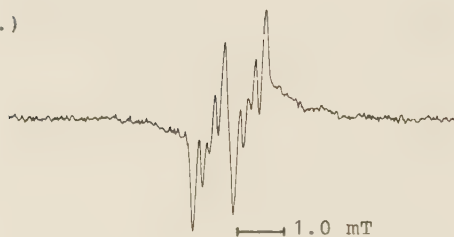
Lsm.: Petrolether
40-60°C

b.)



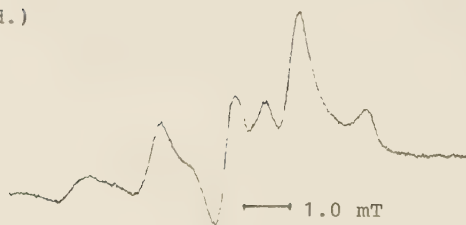
Lsm.: Hexan
(Überschuß $t\text{-BuLi}$)

c.)



Lsm.: THF

d.)



Lsm.: Toluol

e.)



Lsm.: $d_6\text{-Toluol}$

In allen Fällen überlagern sich mehrere Signale. Spektrum (a) ist wohl das komplexeste und läßt keine Aussagen über die Anzahl an überlagerten Signalgruppen und deren Multiplizität zu. Bei genauerer Betrachtung der Signale (b),(c),(d) und (e) fällt folgende Gemeinsamkeit auf. In allen Spektren ist ein Duplett Aufspaltungsmuster zu erkennen. Die betreffende Kopplungskonstante variiert von $a=0.74$ mT (c), 1.2 mT (b) bis 1.4 mT in Spektrum (d) und (e). In dem in THF aufgenommenen Spektrum ist dieses Duplett mit einer Kopplungskonstanten von $a=0.015$ mT weiter aufgespalten. In den anderen Fällen wird das Duplett von einem Singulett überlagert. In Spektrum (d) ist noch mindestens eine weitere Überlagerung vorhanden. ^{29}Si -Satelliten sind in den Spektren, auch aufgrund der teilweise sehr breiten Signale, nicht zu beobachten.

Um zu prüfen, ob in der Lösung Radikalpaare bzw. Ionenpaare vorlagen, wurde mit den in d_6 -Toluol hergestellten Radikalen ein CIDNP-Experiment¹⁵⁾ durchgeführt, das jedoch negativ verlief.

Es bleibt festzuhalten, daß sich bei der Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan mit tert-Butyllithium zwar Radikale oder Radikationen bilden, die bisherigen Erkenntnisse aber Konstitutionsvorschläge für diese Radikale nicht zulassen.

3000 Experimenteller Teil

Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden, wenn erforderlich, in vorher getrockneten Apparaturen unter Argon Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und destilliert.

3010 Ausgangsverbindungen

Trichlorsilan

Trichlorsilan wurde von der Firma Dynamit Nobel AG, Troisdorf, zur Verfügung gestellt und ohne weitere Reinigung verwendet.

Siliciumtetrafluorid

Siliciumtetrafluorid wurde von der Firma Messer-Griesheim bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

Methylolithium

Methylolithium wurde in Form einer 5-prozentigen Lösung in Diethylether von der Firma Chemetall GmbH Frankfurt, Main, bezogen.

n-Butyllithium, tert-Butyllithium

Beide Lithiumorganischenverbindungen wurden als 1.6 molare Lösung von der Firma Chemetall GmbH, Frankfurt, bezogen.

N-Chlorsuccinimid

N-Chlorsuccinimid wurde von der Firma Fluka bezogen und

gegebenenfalls umkristallisiert.

2-Brommesitylen

2-Brommesitylen wurde von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen und vor der Benutzung mit Molekularsieb getrocknet.

1,3,5-Tri-tert-butylbenzol

Handelsübliches 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol wurde vor dem Einsatz aus Ethanol (99% verg.) umkristallisiert.

Trimethylphosphat

Trimethylphosphat wurde aus dem Handel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Hexachlordisilan ⁶³⁾

Hexachlordisilan wurde durch Überleiten eines trockenen Chlorstroms über Mangan-legiertes Calciumsilicid bei 160°C hergestellt und durch Destillation über eine Fischer Spaltrohrkolonne MS 500 gereinigt

Lithium-Suspension⁷¹⁾

In einem 100 ml Dreihalskolben, versehen mit Gaseinleitungsröhr und Hershberggrührer, wurden 60 ml hochsiedendes Paraffin auf 250°C erhitzt. Portionsweise wurden 1.0 g (140 mmol) Lithium in das heiße Paraffin gegeben. Das geschmolzene Metall wurde durch sehr starkes Rühren suspendiert, danach wurde die Heizung entfernt und der Kolben mit Pressluft gekühlt. Nach dem Erkalten der Suspension wurde das granuliert Lithium unter Schutzgas vom Paraffin getrennt, mit Petrolether gewaschen und in den Reaktionskolben

übergeführt.

Naphthalin-Lithium⁶⁴⁾

Naphthalin-Lithium wurde durch vierstündiges Rühren von äquimolaren Mengen an Lithium und Naphthalin in THF erhalten.

Anthracen-Lithium⁶⁴⁾

Anthracen-Lithium wurde durch 12h Rühren von Anthracen mit der doppelten Menge an Lithium in THF oder DME erhalten.

Mesityllithium⁶⁵⁾



In einer getrockneten Apparatur, bestehend aus 1 Liter Dreihalskolben, KPG-Rührer, Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter wurden 160g (0.8mol) Mesitylbromid in 150 ml getrocknetem Ether gegeben. Unter Eiskühlung wurden zu dieser Lösung 500 ml einer 1.6 molaren n-Butyllithiumlösung getropft. Nach einer Weile fiel weißes Mesityllithium aus. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Weiteres Rühren bei Raumtemperatur führte zur vollständigen Umsetzung, die durch einen negativen Gilman-Test gekennzeichnet war. Das Reaktionsgemisch wurde absitzen gelassen die überstehende Lösung mit einem Saugheber entfernt. Nach zweimaligem Waschen des Rückstandes mit Petrolether 40/60°C und Austausch des Petrolethers gegen Toluol wurde das Mesityllithium für die weiteren Umsetzungen verwendet.

(Chlor)dimesitylsilan⁶⁵⁾



Die Umsetzung wurde in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter durchgeführt. Dazu wurde der Kolben, der das frisch hergestellte Mesityllithium enthielt, mit einem Aceton/Trockeneisbad auf -70°C gekühlt. Dann wurden langsam 36g (0.27mol) Trichlorsilan, gelöst in 100 ml Toluol gelöst, zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch zwei Stunden bei -70°C gerührt und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht, wurde noch 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Anbdampfen der Lösungsmittel wurde der gelb-braune Rückstand bei 0.05 mbar fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 42.7 g = 52% . $\text{Fp}=63^\circ\text{C}$, $\text{Kp}=140\text{-}145^\circ$ bei 0.05 mbar.

Lit.(65) $\text{Fp}=63\text{-}64^\circ$, $\text{Kp}=140^\circ/0.01 \text{ mbar}$

Di-tert-butylchlorsilan⁶⁶⁾



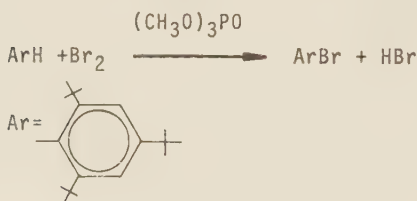
In einer vorher getrockneten Apparatur, bestehend aus 1 Liter Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Gaseinleitungsrohr, wurden zu 0.8 mol tert-Butyllithium in 500 ml Pentan 53.0g (0.4 mol) Trichlorsilan unter Rühren so gegeben, daß die Lösung leicht siedete. Nach Beendigung der Zugabe wurde solange bei Raumtemperatur weitergrührt, bis das Reaktionsgemisch einen negativen Gilmanstest zeigte. Danach wurde das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert und mehrfach mit Petrolether 40/60⁰ gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und anschließender

fraktionierender Destillation resultierte reines Di-tert-butylchlorsilan.

Ausbeute: 35.1g = 53.5%, $K_p=167^{\circ}\text{C}$

Lit.(66) $K_p=168^{\circ}\text{C}$

1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol 67)



In einem Dreihalskolben, versehen mit Thermometer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer, wurden 62.5 g (0.254 mol) 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol und 5 g Phosphorpentoxid in ca. 600 ml Trimethylphosphat gelöst. Bei 75°C wurden zu dieser Lösung 80.0 g (0.5 mol) Brom, gelöst in 100 ml Trimethylphosphat innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Der Reaktionskolben wurde zum Auskristallisieren des 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzols bei ca. -20°C aufbewahrt. Umkristallisieren der weißen Kristalle aus Ethanol ergab 55.0 g 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol.

Ausbeute: 55.0 g = 67 % , $F_p= 173^{\circ}\text{C}$

Lit.: 59 % , $F_p=171.5-173.5^{\circ}\text{C}$

2,4,5-Tri-tert.-butylphenyllithium 12)



In Abwandlung der Literaturangabe wurden bei -70°C zu 50 g (0.15 mol) 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol, gelöst in 500 ml eines 4/1 Gemisches aus Petrolether 40-60 $^{\circ}\text{C}$ und THF, langsam 0.17 mol n-Butyllithium in Hexan getropft und noch weitere 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch kam auf ca. 0°C , die Lösungsmittel wurden abdekantiert, die ausgefallene Lithiumverbindung wurde zweimal mit Petrolether gewaschen und schließlich in 500 ml Petrolether suspendiert.

3020 Analysenmethoden

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von der Firma Analytische Laboratorien, Engelskirchen, durchgeführt.

Gilman-Farbstest⁷⁰⁾

Von der auf reaktive metallorganische Verbindung zu untersuchenden Lösung wurden bei Raumtemperatur 0.5 ml mit 1.0 ml einer zweiprozentigen Lösung von Michlers Keton in Benzol versetzt. Anschließend wurde mit ca. 1 ml Wasser hydrolysiert. Nach Zugabe einer 2-prozentigen Iodlösung in Eisessig zeigt eine Blaugrünfärbung die Anwesenheit von reaktiven metallorganischen Verbindungen an.

Infrarotspektroskopie

Die Spektren wurden entweder kapillar zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Preßlinge aufgenommen. Zur Aufnahme diente entweder das Infrarotspektrometer IR 4220 der Firma Beckman oder das Spektrometer Modell 1430 der Firma Perkin-Elmer.

Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -NMR Spektren wurden auf dem EM 360 NMR-Spektrometer der Firma Varian getestet. ^1H - sowie ^{13}C -NMR Spektren wurden dann auf dem FT WP-80 NMR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen.

Die in Kapitel 2132 erwähnten ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurden auf einem 400 MHz XQ 2000 Spektrometer der Firma Varian im Arbeitskreis Prof. Brook (Kanada) aufgenommen.

UV-Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV-Spektren diente ein UV 240 Spektrometer

der Firma Shimadzu.

Elektronenspinresonanzspektroskopie

Die ESR-Messungen wurden an dem ESR-Spektrometer ER-200d der Firma Bruker im X-Band aufgenommen. Zur Messung der Feldstärke diente ein NMR-Gaussmeter derselben Firma.

Alle Spektren wurden sowohl mit dem am Gerät vorhandenen Schreiber gezeichnet, als auch auf dem, an das ESR-Spektrometer angeschlossenen Mikrocomputer Z-80 gespeichert. Zur weiteren Analyse konnten die gespeicherten Spektren auf den Großrechner TR-440 von Siemens übertragen werden.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden auf folgenden Geräten mit den angegebenen Parameter aufgenommen:

MAT 111 der Firma Varian; EI, Direkteinlass, 70 eV

MAT 212 mit Datensystem DEC PDP/11 der Firma Varian;
EI, Direkteinlass, 80eV; CI, Direkteinlass, Isobutan;
FAB, Xe

QP-1000 der Firma Shimadzu, EI, Direkteinlass, 20 eV

EFF-Rechnungen

Die Kraftfeldrechnungen, sowie die Molekülzeichnungen wurden auf einem HP 1000 A600 der Firma Hewlett-Packard mit entsprechender Peripherie durchgeführt.

3111 Versuchte Umsetzung von Chlorsilanen und Hexachlordisilan mit (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)lithium



In einem 250 ml Kolben wurden jeweils 30 mmol 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium, suspendiert in Petrolether 40-60°C, mit der entsprechenden Menge (30 mmol) Chlorsilan, gelöst in 50 ml Petrolether, bei -60°C umgesetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert, erneut mit Petrolether aufgefüllt und anschließend über eine Glasfritte filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand GC- und massenspektrometrisch untersucht.

In allen Fällen konnte als Zersetzungsprodukt (880 %) nur 2,4,6-Tri-tert-butylbenzol erhalten werden.

3112 Darstellung von Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan



In die stark gerührte Suspension von Tri-tert-butylphenyllithium (0.15 mol) in Petrolether 40-60 wurden bei -60°C innerhalb von ca. 4 h 60 g (0.57 mol) Siliciumtetrafluorid geleitet und das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Nach Abtrennung aller leichter flüchtigen Produkte im Hochvakuum wurde erneut in Petrolether 40-60 aufgenommen,

die ausgefallenen Salze über eine mit Kieselgel 60 bedeckte Glasfritte abfiltriert und nach dem Abdestillieren eines Teiles des Petrolethers das Trifluor(tri-tert-butylphenyl)-silan in der Kälte kristallisiert.

Ausbeute: 37.2g = 75% (bezogen auf eingesetztes Brombenzol)

Fp.: 71°C

Elementaranalyse :

berechnet : C 65.41 % H 8.84 % F 17.24 %

gefunden : C 65.35 % H 8.81 % F 17.08 %

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) δ

7.48 ppm (s, 2H) m-H

1.49 ppm (q, 18H) o-tert-Bu

1.33 ppm (s, 9H) p-tert-Bu

$^6\text{J}_{(\text{HF})} = 0.9 \text{ Hz}$

^{13}C -NMR-Spektrum δ

162.0 ppm C-aromat

154.5 ppm C-aromat

126.5 ppm C_H -aromat

39.0 ppm C_tert

34.8 ppm C_tert

33.0 ppm C_prim

31.2 ppm C_prim

IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm^{-1})

3020 w, 3960 m, 2930 m, 2900 m, 2870 m, 1595 s,

1525 m, 1500 m, 1470 m, 1365 vs, 1240 s, 1210 s,

1175 m, 1160 m, 1130 w, 1070 s, 1020 w, 940 vs,

910 vs, 885 m, 875 m, 845 vs, 770 s, 755 m,

710 vw, 655 m, 605 vs, 510 m

Massenspektrum (EI,Direkt)

m/e		rel. Intensität %
330	M ⁺	9
315	M ⁺ -15	77
274	M ⁺ -56	100
259	M ⁺ -71	100

**3120 Umsetzung von Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan
mit Lithiumorganischen Verbindungen**

**3121 Darstellung von Difluor(methyl)(2,4,6-tri-tert-
butylphenyl)silan**



Unterhalb von -30°C wurde zu einer Lösung von 10.0g (30mmol) Trifluorsilan in 70 ml Toluol langsam die äquimolare Menge an Methyllithium in Ether getropft. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht, die Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Feststoffgemisch in Petrolether $40-60^\circ\text{C}$ aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Lithiumfluorids lieferte die fraktionierende Kristallisation 9.2g reines Produkt.

Ausbeute: 9.2 g = 93%

Fp.: 129°C

Elementaranalyse:

berechnet: C 69.89% H 9.88% F 11.64%

gefunden : C 70.07% H 9.69% F 11.78%

¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) δ
 7.30 ppm (s, 2H) m-H
 1.35 ppm (s, 18H) o-tert-Butyl
 1.21 ppm (s, 9H) p-tert-Butyl
 0.79 ppm (s, 3H) -CH₃
³J_(HF) = 4.2 Hz

IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm⁻¹)
 3090 vw, 3050 w, 2980 s, 2930 m, 2905 m, 1605 s,
 1530 w, 1475 m, 1470 m, 1400 m, 1370 s, 1280 m,
 1250 m, 1220 w, 1205 w, 1185 m, 1135 w, 1080 m,
 1045 vw, 950 w, 945 w, 915 m, 900 vs, 890 vs,
 870 vs, 807 vs, 765 m, 730 s, 680 w, 660 w

Massenspektrum (EI, Direkt)

m/e		rel. Intensität %
326	M ⁺	11
311	M ⁺ -15	2
270	M ⁺ -56	17
255	M ⁺ -71	100

3122 Darstellung von Fluor(dimethyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan



Zu 6.6 g (0.02 mol) des Trifluorsilans in 80 ml THF wurden bei -10°C 14 ml (1.5 m) Methyllithium in Ether getropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Petrolether 40-60°C aufgenommen und die Lösung auf ca. 30 ml eingeeengt.

Nachfolgende Filtration lieferte 4.5g des Silans.

Ausbeute: 4.5g = 70%

Fp.: 130-132⁰C

¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) δ

=7.30 ppm (s, 2H) m-H

=1.30 ppm (s, 18H) o-tert-Butyl

=1.21 ppm (s, 9H) p-tert-Butyl

=0.50 ppm (d, 6H) Si-(CH₃)₂

³J_(HF) = 6.0Hz

IR-Spektrum(KBr-Preßling, cm⁻¹)

3090 vw, 3050 w, 2980 s, 2930 m, 2905 m, 1605 s,
1530 w, 1475 m, 1470 m, 1400 m, 1370 s, 1280 m,
1250 m, 1220 w, 1205 w, 1185 m, 1135 w, 1080 m,
1045 vw, 950 w, 945 w, 915 m, 900 vs, 890 vs,
870 vs, 807 vs, 765 m, 730 s, 680 w, 660 w

Massenspektrum (EI, Direkt)

m/e		rel.Int. %
322	M ⁺	27
307	M ⁺ -15	15
266	M ⁺ -56	48
251	M ⁺ -71	100
57	tBu	64

3123 Darstellung von tert-Butyl(difluor)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan



Zu 5.0 g (15 mmol) Trifluorsilan in 70 ml Toluol wurden bei 0°C langsam 23 ml einer 1.6 M Lösung von t-Butyllithium in n-Hexan getropft und das Gemisch noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine analog zur methylsubstituierten Verbindung durchgeführte Aufarbeitung ergab 3.2 g Produkt.

Ausbeute: 3.2g = 60 %

Fp.: 103°C

Elementaranalyse:

berechnet: C 71.68% H 10.39% F 10.31%

gefunden : C 71.86% H 10.25% F 10.45%

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) δ

7.37 ppm (s, 2H) m-H

1.43 ppm (s, 18H) o-tert-Butyl

1.30 ppm (s, 9H) p-tert-Butyl

1.21 ppm (t, 9H) Si-tert-Butyl

⁴J_(HF)=1.3 Hz

IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm⁻¹)

3050 vw, 3020 w, 2960 vs, 2900 s, 2860 s, 1600 s,
1530 w, 1475 m, 1390 m, 1360 s, 1240 m, 1210 w,
1195 w, 1170 w, 1125 w, 1085 vw, 1045 m, 1025 w,
945 w, 925 w, 905 m, 885 m, 865 vs, 840 vs,
815 vs, 780 vw, 755 w, 630 vs

Massenspektrum (EI, Direkt)

m/e		rel.Int %
368	M ⁺	14
353	M ⁺ -15	3
312	M ⁺ -56	24

297	M ⁺ -71	100
247	Ar ⁺	9
231	Ar ⁺ -15	13

3124 Darstellung von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan



In eine Suspension von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)lithium in Petrolether, die nach der oben angegebenen Weise aus 10.0 g (30 mmol) Brom(2,4,6-tri-tert-butyl)benzol gebildet worden war, wurde bei -60°C eine Lösung von Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan in 80 ml Toluol getropft. Das Gemisch 2 h bei dieser Temperatur gerührt und innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur gebracht. Nach weiteren 12 h wurden die Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Petrolether 40-60°C aufgenommen und die ausgefallenen Salze abfiltriert. Es wurden 6 g Rohprodukt erhalten, aus dem durch mehrfaches Kristallisieren aus Petrolether 40-60°C ein 2/1 Gemisch aus dem gewünschten Monosilan und 1,1,3,3-Tetrafluor-1,3-bis-(2,4,6-tri-t.-butylphenyl)disiloxan (HPLC-Analyse) isoliert wurde. Aus ca. 0.5 g des Gemisches konnten durch präparative HPLC (Säule RP 18, Laufmittel Acetonitril) 0.3 g reines Silan abgetrennt werden.

Ausbeute: 6g Rohprodukt;

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petrolether 2.2 g zu 65% angereichertes Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butyl-phenyl)silan

0.5g auf der HPLC-RP 18-Säule , Laufmittel

Acetonitril, getrennt

Ausbeute an reinem Silan : 0.3 g

a. Daten von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butyl-phenyl)silan

Fp: 119⁰C

Elementaranalyse:

berechnet : C 77.64% H 10.50% F 6.83%

gefunden : C 78.08% H 10.53% F 6.70%

¹H-NMR (CDCl₃) δ

7.30 ppm (s, 4H)

1.52 ppm (s, 6H)

1.33 ppm (s, 36H)

1.25 ppm (s, 12H)

IR-Spektrum (KBR-PreBlind, cm⁻¹)

3030 vw, 3010 w, 2960 vs, 2900 s, 2860 m, 1590 s,

1520 w, 1465 m, 1390 m, 1360 vs, 1260 m, 1245 s,

1200 w, 1180 w, 1120 m, 1090 m, 1050 w, 1025 w,

925 w, 900 m, 870 vs, 845 vs, 830 vs, 785 w,

775 vw, 755 w, 710 m, 650 m, 605 m

Massenspektrum (EI, Direkt)

m/e rel. Int. %

556 M⁺ 40

541	M ⁺ -15	3
500	M ⁺ -56	37
485	M ⁺ -71	100
311	M ⁺ -245	100
245	M ⁺ -311	100

UV-Spektrum (in Cyclopentan)

1.1 mg/50 ml = 0.022 M

λ =316.3 nm ϵ =5037.97

λ =230.5 nm ϵ =1215.19

λ =199.0 nm ϵ =9873.42

b: Daten von 1,1,3,3-Tetrafluor-1,3-bis(2,4,6-tri-tert-butyl-phenyl)disiloxan

Fp: 169-172⁰C

¹H-NMR Spektrum(CDC1₃) δ

7.43 (s, 4H) m-H

1.44 (s,36H) o-tert-Butyl

1.31 (s,18H) p-tert-Butyl

Massenspektrum (EI,Direkt)

m/e		rel. Int. %
638	M ⁺	9
582	M ⁺ -56	2
567	M ⁺ -71	1
526	M ⁺ -122	28
511	M ⁺ -71-56	100

485	M^+-153	10
455	M^+-183	19
231	$Ar-15^+$	60

3130 Darstellung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan



Es wurden 15.0 g (45 mmol) Trifluorsilan mit 1.7 g (45 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml THF 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das THF wurde abdestilliert, der feste Rückstand mit 250 ml Petrolether 40-60°C versetzt und das Gemisch zur Entfernung der Salze über eine kurze Aluminiumoxid-Säule gegeben. Nach dem Abtrennen des Petrolethers resultierten 12.0 g reines Silan.

Ausbeute: 12.0 g = 96%

Fp.: 124-125°

Elementaranalyse:

berechnet : C 78.18% H 11.66%

gefunden : C 78.37% H 11.73%

¹H-NMR-Spektrum(C₆D₆) δ

7.45 ppm (s, 2H) m-H

4.50 ppm (s, 3H) Si-H

1.62 ppm (s, 18H) o-tert-Butyl

1.40 ppm (s, 9H) p-tert-Butyl

IR-Spektrum (KBr Preßling, cm⁻¹)

3090 vw, 3000 m, 2960 s, 2900 s, 2200 vs, 2150 vs,
1750 vs, 1600 vs, 1535 m, 1475 m, 1465 m, 1410 m,
1395 s, 1365 vs, 1290 vw, 1240 s, 1220 s, 1180 m,
1130 w, 1060 m, 1010 vs, 950 vs, 885 vs, 760 w,
710 m, 670 s, 640 w, 600 w

Massenspektrum (EI,Direkt)

m/e		rel. Int. %
276	M ⁺	16
261	M ⁺ -15	2
220	M ⁺ -56	13
205	M ⁺ -71	100

3131 Darstellung von Methyl(2,4,6-tri-tert-butyl-phenyl)silan



In 80 ml THF wurden 5.0 g (15 mmol) des Fluorsilans und 0.35 g (9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid bei 0⁰C zusammengegeben und das Gemisch anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das THF wurde gegen Petrolether 40-60⁰C ausgetauscht, die ausgefallenen Salze abfiltriert und der nach dem Abdestillieren des Petrolethers verbleibende Rückstand aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 3.7 g = 85 %

Fp.: 99-101⁰C

Elementaranalyse:

berechnet : C 78.69% H 11.73%

gefunden : C 78.54% H 11.79%

¹H-NMR-Spektrum(C₆D₆) δ

7.22 ppm (s, 2H) m-H

4.49 ppm (q, 2H) Si-H

1.38 ppm (s, 18H) o-tert-Butyl

1.15 ppm (s, 9H) p-tert-Butyl

0.39 ppm (t, 9H) Si-tert-Butyl
 $^3J_{(HH)}=4.0$ Hz

IR-Spektrum (KBR-Preßling, cm^{-1})

3070 vw, 3010 w, 2950 s, 2900 m, 2860 m, 2150 s,
 1590 m, 1520 w, 1440 m, 1390 m, 1360 s, 1250 m,
 1230 m, 1210 w, 1190 vw, 1170 vw, 1125 vw, 1050 w,
 1000 s, 990 m, 900 vs, 870 s, 770 w, 720 w,
 690 w

Massenspektrum (EI, Direkt)

m/e		rel. Int. %
290	M^+	10
275	$M^+ - 15$	2
234	$M^+ - 56$	27
219	$M^+ - 71$	100

3132 Umsetzung von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)- silan mit Lithiumaluminumhydrid



Eine Lösung von 1.5g (2.7 mmol) Difluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan in 50 ml THF wurde in einem Schlenk Kolben mit 0.1g (2.7 mmol) Lithiumalanat unter Rückfluß erhitzt. Nach 12 h wurde die Reaktion unterbrochen und aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und durch Petrolether ersetzt. Nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen Salze und des unumgesetztem Lithiumalanats über eine kurze Kieselgel 60 Säule und dem Abdestillieren des Petrolethers konnten 1.2 g reines Produkt erhalten werden. Eine HPLC-Analyse auf einer RP 18 Säule, Laufmittel Acetonitril, ergab eine Pro-

duktreinheit von 98 %.

Ausbeute: 1.2 g = 86 %

Fp.: 110-111 °C

Elementaranalyse:

berechnet für Ar_2Si : C 83.32% H 11.26% Si 5.42%

berechnet für Ar_2SiH_2 : C 83.00% H 11.61% Si 5.39%

gefunden : C 82.82% H 11.50% Si 5.36%

^1H -NMR SPEKTRUM (400 MHz, C_6D_6) δ

7.514 ppm (s)

7.414 ppm (s)

4.671 ppm (t) $J=4.0\text{Hz}$ oder Doppeldoublets

3.470 ppm (t) $J=4.0\text{Hz}$

1.525 ppm (s)

1.493 ppm (s)

1.361 ppm (s)

1.345 ppm (s)

1.335 ppm (s)

1.281 ppm (s)

^{29}Si DEPT Spektrum δ

-46.23 ppm gegen TMS

H-coupled INEPT ^{29}Si -Spektrum δ

$J(\text{SiH})=389.5\text{ Hz}$

$^2J(\text{Si-C-H}_2)= 8.1\text{ Hz}$

^{13}C -NMR Spektrum δ

159.4 ppm C

39.0 ppm C

150.4 ppm C

38.1 ppm C

150.1 ppm C

35.0 ppm C

148.9 ppm C

34.8 ppm C

126.4 ppm C

33.9 ppm CH_3

122.2 ppm	C-H	32.3 ppm	CH ₂
120.2 ppm	C-H	31.8 ppm	CH ₃
119.7 ppm	C-H	31.6 ppm	CH ₃
		31.3 ppm	CH ₃

Massenspektren

a.) Shimadzu MS-QP 1000 (EI, Direkt 20 eV)

m/e		rel. Int. %
518	M ⁺	80
462	M ⁺ -56	20
405	M ⁺	7
407	M ⁺ -56, -57	8
275	M ⁺ -243	100 (übersteuert)
219	M ⁺ -243, -56	100 "
217	M ⁺ -245, -56	100 "

b.) MAT (EI, Direkt)

m/e		
	M ⁺ fehlt	2
275	M ⁺ -243	100 (übersteuert)
217	M ⁺ -245, -56	100 (übersteuert)

c.) MAT (CI-Isobutan)

m/e		rel. Int. %
519	M+H ⁺	100
517	M-H ⁺	45
463	M+H ⁺ -56	5
275	M+H ⁺ -244	26
247	M+H ⁺ -272	247

d.) MAT (CI, Methan)

517	M-H ⁺	100
505		12
463	M+H ⁺ -56	11
331	M+H ⁺	3

292	M+H ⁺	6
275	M+H ⁺ -244	70

IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm⁻¹)

3070 vw, 2960 vs, 2860 m, 2180 w, 2140 w, 1590 m,
1540 vw, 1470 w, 1400 w, 1360 m, 1245 w, 1180 vw,
1110 vw, 1080 vw, 990 vw, 920 vw, 870 s, 710 m

3133 Umsetzung von Difluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Lithiumaluminiumdeuterid



Die Umsetzung mit Lithiumaluminiumdeuterid wurde in analoger Weise wie unter oben beschrieben durchgeführt. Es wurden 0.7 (1.25 mmol) Difluorsilan mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumdeuterid umgesetzt. Nach 12h Reaktionszeit in THF unter Rückfluß konnten 0.5 g reines Produkt erhalten werden.

Ausbeute : 0.5 g = 80 %

Fp.: 110-112 °C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) δ

7.50 ppm (s)

7.40 ppm (s)

1.53 ppm (s)

1.49 ppm (s)

1.36 ppm (s)

1.33 ppm (s)

1.28 ppm (s)

Massenspektrum (CI,Isobutan)

m/e		rel. Int %
520	M+H ⁺	68
517	M-D ⁺	100
464	M+H ⁺ -56	10
277	M+D ⁺ -244	50

(CI,Methan)

m/e	rel. Int. %
517	100
507	10
464	14
277	82

IR-Spektrum (KBr-Preßling,cm⁻¹)

3070	vw,	2960	vs,	2900	m,	2860	m,	1590	m,	1580	w,
1560	w,	1520	vw,	1470	w,	1390	w,	1360	m,	1260	s,
1180	w,	1100	w,	1020	w,	880	w,	820	s,	790	w

3141 Umsetzung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan mit Chlor



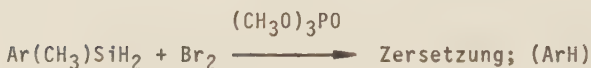
In einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler, Ableitungsrohr und KPG-Rührer wurden 3.3g (10 mmol) (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan in 150 ml Petrolether gelöst. Nach dem Abkühlen auf -60° wurde bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Die Reaktionslösung wurde langsam auf höhere Temperaturen gebracht, wobei bei ca. -20°C eine explosionsartige Zersetzung zu beobachten war. Der im Kolben verbliebene Rückstand bestand nach gaschromatographischer Analyse zu fast 90 % aus 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol.

3142 Umsetzung von (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan mit Brom



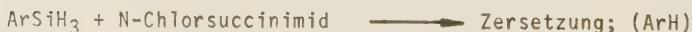
In einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetprüher wurden 3.3g (10 mmol) (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan in 100 ml Petrolether gelöst. Nach dem Abkühlen auf -30°C wurden 0.8 g (10 mmol) Brom, gelöst in 50 ml Petrolether zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 2.4g Produkt erhalten. Die gaschromatographische und ^1H -NMR spektroskopische Analyse ergab, daß sich die Ausgangsverbindung vollständig zu 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol zersetzt hatte.

3143 Umsetzung von Methyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Brom in Trimethylphosphat.



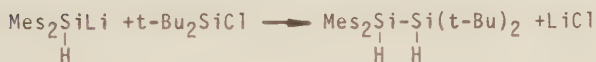
In einem Dreihalskolben wurden unter Schutzgas 5.0 g (17 mmol) Methyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan in 100 ml Trimethylphosphat gelöst. Nach Zugabe von 2 g Phosphorpentoxid wurden bei 40°C 2.8 g (17 mmol) Brom in 50 ml Trimethylphosphat zugetropft. Die zugetropfte Bromlösung entfärbte sich dabei sofort. Nach 12 h Rühren wurde die Reaktionslösung bei -30°C zum Auskristallisieren gebracht. Nach 4 h war ein weißer Feststoff ausgefallen der sich nach dem Abfiltrieren und anschließender spektroskopischer Analyse als reines 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol erwies.

3144 Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsilan mit N-Chlorsuccinimid



3.3g (10 mmol) (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)silan, gelöst in 60 ml THF, wurden unter Schutzgas mit 4.0 g (30 mmol) N-Chlorsuccinimid unter Rückfluß erhitzt. Bei der gaschromatographischen Analyse des Reaktionsfortschritts wurde neben einigen anderen Produkten zu über 50 % 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol als Hauptzersetzungsprodukt erhalten.

3210 Darstellung von 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimesityldisilan



Zu einer Suspension von 1.0 g (140 mmol) Lithium in 150 ml THF wurden bei 0°C langsam 29.0g (94 mmol) Chlor(dimesityl)silan in 100 ml THF getropft und die resultierende rotbraune Mischung 4 h bei 0°C gerührt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurden 17.8g (100 mmol) Di-tert-butylchlorosilan bis zur Entfärbung der Suspension hinzugegeben. Das THF wurde abdestilliert, der Rückstand in Petrolether 40-60°C aufgenommen, filtriert und über eine Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40-60°C als Laufmittel gegeben. Der nach dem Abdestillieren des Petrolethers verbleibende Rückstand ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether 17.2 g reines Produkt.

Ausbeute: 17.2g = 44.6%

Fp: 92°C

Elementaranalyse:

berechnet : C 76.06% H 10.23%

gefunden : C 75.80% H 9.84%

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) δ

0.98 ppm (s, 18H) C(CH₃)₃

2.19 ppm (s, 6H) p-CH₃

2.42 ppm (s, 12H) o-CH₃

4.00 ppm (d, 1H) Si-H (SiH^tBu)₂

5.30 ppm (d, 1H) Si-H (SiHMe₂)

6.75 ppm (s, 4H) m-H
 $^3J_{(HH)} = 7.0 \text{ Hz}$

IR-Spektrum (in Nujol) (cm^{-1})

2740 vw, 2710 vw, 2120 vs, 2110 vs, 1720 vw,
 1600 s, 1540 w, 1410 s, 1290 vw, 1260 vw,
 1190 vw, 1080 m, 1060 m, 1035 s, 1020 vs,
 940 m, 850 vs, 830 vs, 810 vs, 745 vs,
 715 vs

Massenspektrum (auszugsweise)

m/e	versuchte Zuordnung	rel.Intensität
410	$\text{Mes}_2\text{SiHSiHtBu}_2^+ = \text{M}^+$	6
353	$\text{Mes}_2\text{SiHSiHtBu}^+$	3
297	$\text{Mes}_2\text{SiHSiH}_2^+$	7
267	Mes_2SiH^+	86
266	Mes_2Si^+	100
147	MesSi^+	58
119	Mes^+	

3220 Darstellung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan



Zu einer Suspension von 0.5 g (71 mmol) Lithium in 30 ml THF wurden bei 0°C langsam 10.0 g (33 mmol) Chlordimesitylsilan, gelöst in 30 ml THF, getropft. Die resultierende rotbraune Lösung wurde 12 h bei 0° gerührt. Nicht umgesetztes Lithium wurde über Glaswolle abfiltriert und zur noch kalten Lösung 10.9 g (33 mmol) (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)trifluorsilan gelöst in 40 ml Petrolether $40-60^\circ$, schnell zugetropft. Nach ca. 2 h hatte sich die Mischung entfärbt. Die Lösungsmittel

wurden abdestilliert und der Rückstand in Petrolether 40-60⁰ aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren über eine mit Kieselgel 60 bedeckte Glasfritte konnten nach dem Umkristallisieren aus Petrolether 12.2g reines Produkt isoliert werden.

Ausbeute : 12.2 g = 64 %

Fp.: 155-156⁰

Elementaranalyse

berechnet : C 74.79% H 9.72% F 6.57% Si 8.92%

gefunden : C 74.71% H 9.56% F 6.44% Si 9.05%

¹H-NMR Spektrum (C₆D₆) δ

7.46 ppm (s, 2H) m-H, Ar

6.70 ppm (s, 4H) m-H, Mes

5.82 ppm (t, 1H) Si-H

2.36 ppm (s, 12H) o-Methyl

2.03 ppm (s, 6H) p-Methyl

1.52 ppm (s, 18H) o-tert-Butyl

1.26 ppm (s, 9H) p-tert-Butyl

³J_(HF) = 10.0 Hz

IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm⁻¹)

3020 w, 2960 vs, 2920 s, 2860 m, 2170 s, 1600 s,
1585 m, 1540 w, 1520 w, 1460 s, 1410 m, 1390 m,
1370 w, 1360 s, 1285 vw, 1240 m, 1210 w, 1190 vw,
1170 w, 1125 m, 1100 w, 1060 w, 1050 m, 1025 w,
920 m, 900 m, 880 s, 860 vs, 840 vs, 830 vs,
805 vs, 770 s, 750 w, 710 w, 650 m, 620 s,
600 m

Massenspektren

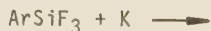
a.) EI, Direkt

m/e	versuchte Zuordnung	rel. Int. %
578	M ⁺	fehlt
521	M ⁺ -57	50
335		14
311	ArSiF ₂ ⁺	5
277	ArSiH ₄ ⁺	49
267	Mes ₂ SiH ⁺	45
57	t-Bu ⁺	100

b.) CI, Isobutan

m/e	versuchte Zuordnung	rel. Int. %
579	M ⁺ +H	25
559	M ⁺ +H -HF	100
521	M ⁺ +H -t-Bu	37
459	M ⁺ -Mes	95

3230 Umsetzung von Difluordimethyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Kalium



3.2 g (10 mmol) Fluorsilan in 30 ml Toluol gelöst, wurden bei 90°C zu einer Suspension von 0.39 (10 mmol) Kalium in 30 ml Toluol getropft. Es wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der verbleibende Sirup massenspektrometrisch untersucht. Das erwartete Molekölion m/e=606 trat nicht auf.

Massenspektrum (gemittelt aus verschiedenen Aufheiz-
temperaturen; dominierende Ionen)

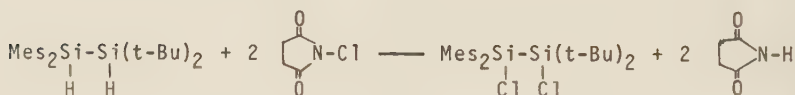
m/e	rel. Int. %
496	30
481	50
451	50
395	100
251	100
231 Ar ⁺ -15	100

¹H-NMR

Neben unumgesetzter Ausgangsverbindung und 1,3,5-Tri-tert-
butylbenzol waren vier weitere nicht zuzuordnende Signale
zu beobachten.

3300 Darstellung von Dihalogendisilanen

3310 Darstellung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityldisilan



4.1g (10 mmol) des Disilans und 8.0g (60 mmol) N-Chlorsuccinimid wurden in 150 ml THF 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das THF durch Petrolether 40-60 °C ersetzt, die ausgefallenen Succinimide abfiltriert und der Petrolether abdestilliert.

Umkristallisation aus Ether ergab 2.1g reine Dichlorverbindung.

Ausbeute: 2.1g = 44%

Fp: 176 °C

Elementaranalyse:

berechnet : C 65.10% H 8.99% Cl 14.79%

gefunden : C 65.03% H 8.41% Cl 14.72%

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) δ

1.10 ppm (s, 18H) C(CH₃)₃

2.17 ppm (s, 6H) p-CH₃

2.49 ppm (s, 12H) o-CH₃

6.67 ppm (s, 4H) m-H

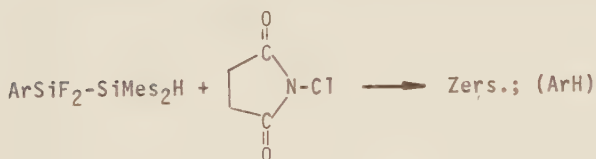
IR-Spektrum (KBr-Preßling) (cm^{-1})

3020 w, 2970 s, 2950 s, 2930 s, 2890 s, 2860 s,
 1610 s, 1540 s, 1505 m, 1400 m, 1380 m, 1360 m,
 1285 w, 1240 vw, 1180 vw, 1015 w, 935 w, 845 vs,
 815 vs, 605 vs, 480 vs

Massenspektrum (EI, Direkt)

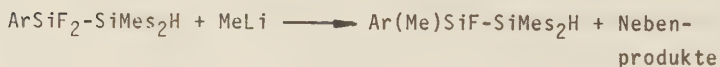
m/e		rel. Int. %
479	M^+	fehlt
421	$\text{M}^+ - 58$	2
401		100
366	$\text{M}^+ - 57 - 56$	37
245		15
147	MesSi^+	15
119	Mes^+	10

3320 Umsetzung von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan mit N-Chlorsuccinimid



3.0 g (5.2 mmol) des Disilans und 4.0 g N-Chlorsuccinimid wurden in 70 ml THF 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem durch die massenspektrometrische Analyse festgestellt worden war, daß keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand massenspektrometrisch analysiert. Die Analyse ergab, daß sich das Disilan zum größten Teil zersetzt hatte. Als ein Hauptprodukt konnte wieder das 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol nachgewiesen werden.

3400 Umsetzung von 1-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)- 1,1-difluor-2,2-dimesityldisilan mit Methyllithium



Zu 2.0 g (3.4 mmol) Disilan, gelöst in 40 ml THF, wurden bei Raumtemperatur 4.0 mmol Methyllithium in Ether gegeben. Nach 14 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand CI-massenspektrometrisch untersucht. Neben dem gewünschten methylierten Produkt konnten noch Ausgangsverbindung sowie Dimethyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan als Spaltprodukt identifiziert werden.

Massenspektrum (CI-Isobutan)

m/e	rel. Int.
611	34
577	68
575 M+H ⁺	46 Ar(Me)F-SiMes ₂ H + H ⁺
519 M+H ⁺ -56	30
437 M+H ⁺ -119-19	8
381 M+H ⁺ -119-19-56	100
303 Ar(CH ₃) ₂ ⁺	62

3500 Umsetzung von (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)substituier- ten Fluorsilanen mit Naphthalin- und Anthracen-Lithium

Umsetzungen mit Naphthalin/Lithium

1. Ansatz

Zu dem in THF hergestellten Naphthalin/Lithium wurden bei -78° 6.0g (20 mmol) Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-silan gelöst in THF 70 ml THF langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht. Da auch nach viertägigem Rühren bei dieser Temperatur keine Entfärbung stattfand, wurde 8 h unter Rückfluß erhitzt. Danach hatte das Reaktionsgemisch eine hellgelbe Farbe angenommen. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, und der größte Teil des Naphthalins im Vakuum absublimiert. Vom festen Rückstand wurde eine massenspektrometrische Analyse angefertigt.

Massenspektrum (EI,70eV)

m/z	rel. Int %	m/z	rel. Int. %	m/z	rel.Int.%
579	7	369	5	383	30
537	5	355	95	367	100
505	14	341	15		
462	5	295	12		
430	21	281	50		
416	10	221	73		
402	9	207	72		

2. Ansatz

Zu der frisch bereiteten Naphthalin/Lithium-Verbindung wurden bei -40°C 6.0g (20 mmol) Trifluorsilan, gelöst in 50 ml THF, gegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde die dunkelbraunen Lösung mit 1.4 g (20 mmol) Brom in 30 ml Petrolether $40-60^{\circ}\text{C}$ versetzt. Nach der Entfärbung der Lösung

wurden die Lösungsmittel abdestilliert und Naphthalin absublimiert. Die GC-MS-Analyse des Rückstandes ergab neben einigen nicht zu identifizierenden Nebenprodukten über 50% 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol.

3. Ansatz

Zum in THF hergestellten Lithiumnaphthalid wurden bei -40° 6.0 g (20 mmol) Trifluorsilan, gelöst in 50 ml THF, gegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurden zur Reaktionsmischung 3.57g (20 mmol) Di-tert-butylchlorsilan getropft. Die massenspektrometrische Analyse ergab neben 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol nur Tetra-tert-butylidisilan als identifizierbare Produkte.

4. Ansatz

6.0 g (20 mmol) Difluor(methyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan, gelöst in 50 ml THF, wurden bei -78° in die entsprechende Menge Naphthalin/Lithium getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung bis zur vollständigen Entfärbung auf 70° erhitzt. Nach dem Absublimieren des Naphthalins wurde eine GC-MS-Analyse des Rückstandes angefertigt.

Massenspektrum (EI, 70eV)

1. Fraktion

m/e	rel.Int. %
321	6
307	62 Ar(Me)SiF ⁺
279	6
251	8
215	7
57	100

2. Fraktion

m/e	rel.Int.%
434	4
378	40
363	55
307	4
189	100

3. Fraktion

m/e	rel.Int.%
461	2
447	6
385	4
329	15
313	33
244	43
155	40
57	100

4. Fraktion

m/e	rel.Int
387	70
315	5
287	10
273	4
245	25
157	100

Umsetzung mit Anthracen/Lithium

Zur entsprechenden Menge Aromat-Lithiumverbindung, gelöst in DME, wurden bei -40° 10.0 g (30 mmol) Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan, gelöst in 50 ml DME gegeben, und anschließend das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Das DME wurde gegen Petrolether $40/60^{\circ}\text{C}$ ausgetauscht und ausgefallenes Anthracen abfiltriert. Der Rückstand wurde durch präparative HPLC an einer Kieselgel-Säule mit n-Heptan als Laufmittel getrennt. Fünf Hauptprodukte wurden erhalten.

Massenspektrum (EI, 70 eV)

1. Fraktion

m/e	rel.Int.%	
572	70	$\text{ArSiF}_2\text{-O-Ar}$
557	25	
501	10	
311	60	ArSiF_2^+
57	100	

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$

ppm, δ
7.50 (s)
7.43 (s)
1.53 (s)
1.35 (s)
1.27 (s)
0.27 (s)
1:1:10:10:10:20

2. Fraktion

m/e	rel.Int.%	ppm, δ
638	14 ((ArSiF ₂)-) ₂ -O	8.60-7.20 (Multipllett
572	13	das durch Anthracenreste
526	43	überlagert ist)
511	100	1.60 (s)
455	40	1.22 (s)
311	40 ArSiF ₂ ⁺	1:2

3. Fraktion

m/e	rel.Int.%	ppm, δ
342	13 ArSiF ₂ -O-Me	7.53 (s, 2H)
311	6 ArSiF ₂ ⁺	3.36 (s, 3H)
295	23	1.56 (s, 18H)
286	33	1.23 (s, 9H)
271	100	
57	100	

4. Fraktion

m/e	rel.Int.%	ppm, δ
799	1	7.88 (m)
778	3	7.50 (s)
763	7	7.15 (s)
707	2	1.33 (s)
492	1	1.26 (s)
477	40	0.91 (q)
421	42	
350	10	
311	4 ArSiF ₂ ⁺	
295	14	
57	100	

5. Fraktion

m/e rel.Int.%

433 38

311 100 ArSiF_2^+

255 44

205 55

ppm

7.44 (s)

7.13-6.80 (m)

4.60-3.50 (mehrere
überlagerte Signale)

3611 Röntgenstrukturanalyse von 1,1-Di-tert-butyl-2,2-dimethylsilan

Für die Datensammlung am automatischen Vierkreisdiffraktometer P3 (Syntex) wurde ein farbloser, transparenter Kristall mit den Abmessungen 0.2x0.25x0.15 mm verwendet. Auf der Basis von 15 Reflexen konnten die Zellparameter bestimmt werden. Die Intensitäten von 6903 unabhängigen Reflexen hkl wurden nach dem ω -Verfahren ($\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° gemessen. Im Bereich von $3.5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ wurden 4430 Reflexe hkl mit $F > 3\sigma(F)$ erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL 83⁶⁸⁾ auf einer Eclipse S/250. Mit Hilfe direkter Methoden ließen sich die Phasenbeziehungen von 420 Strukturfaktoren und damit die Positionierung fast aller Atome festlegen. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab schließlich $R=0.085$ bei anisotroper Beschreibung und unter einschluß der Wasserstoffatome. Deren Positionen wurden geometrisch berechnet und mit konsantem U bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Die Verbindung ($\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Si}_2$) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (2) mit $a=1691.4(6)$, $b=1805.1(6)$, $c=879(3)$ pm und $z=4$ Molekülen in der Elementarzelle ($d_{\text{ber.}}=1.028 \text{ g/cm}^3$). In Tab. 5 sind Ortsparameter und thermische Parameter der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit angeführt.

Tab. 5

Ortsparameter $\times 10^4$; isotrope Temperaturkoeffizienten
 $U_{\text{equiv}} \times 10^3$ in $\text{\AA}^2$ (Standartabweichungen).

Atom	x / A	y / B	z / C	U_{eq}	x / A	y / B	z / C	U_{eq}
Molekül I					Molekül II			
Si(1)	2736(1)	547(1)	9915(2)	53(1)	1828(1)	5157(1)	5829(2)	64(1)
Si(2)	2928(1)	-753(1)	9381(2)	49(1)	2360(1)	3965(1)	5335(2)	59(1)
C(1)	1804(3)	705(3)	1232(7)	66(2)	2465(4)	5932(3)	4876(7)	66(2)
C(2)	3714(3)	1029(3)	594(7)	62(2)	1632(5)	5304(3)	7986(7)	95(3)
C(3)	1971(3)	-1379(3)	9672(6)	50(2)	3154(3)	3916(3)	3669(6)	54(2)
C(4)	1772(3)	-1769(3)	990(6)	55(2)	3976(4)	4019(3)	3872(7)	60(3)
C(5)	1054(4)	-2207(3)	1131(7)	67(3)	4526(4)	4015(3)	2612(9)	70(3)
C(6)	513(4)	-2286(3)	20(8)	70(3)	4306(4)	3916(3)	1122(7)	76(3)
C(7)	703(4)	-1906(4)	8732(7)	67(3)	3500(5)	3810(3)	907(8)	74(3)
C(8)	1418(4)	-1466(3)	8529(6)	58(2)	2934(4)	3805(3)	2155(8)	65(3)
C(9)	3528(3)	-1131(3)	7593(6)	50(2)	1674(3)	3065(3)	5431(6)	54(2)
C(10)	3829(3)	-1832(3)	7638(7)	54(2)	1997(3)	2430(3)	5865(6)	59(2)
C(11)	4274(4)	-2147(3)	6387(8)	65(3)	1520(4)	1781(3)	6112(7)	66(3)
C(12)	4425(4)	-1813(4)	5024(8)	68(3)	720(4)	1706(3)	5899(7)	65(3)
C(13)	4136(4)	-1125(3)	4977(6)	70(3)	398(4)	2307(4)	5425(7)	63(3)
C(14)	3704(4)	-779(3)	6214(7)	63(2)	850(4)	2982(3)	5177(7)	61(2)
C(15)	2305(4)	-1730(3)	2323(7)	80(3)	4306(3)	4133(3)	5448(7)	73(3)
C(16)	-271(4)	-2760(4)	214(8)	98(3)	4929(5)	3920(4)	-229(8)	108(4)
C(17)	1577(4)	-1080(4)	7072(7)	79(3)	2062(4)	3675(3)	1792(7)	83(3)
C(18)	3688(4)	-2277(3)	9025(7)	71(3)	2876(4)	2430(3)	6081(8)	80(3)
C(19)	4884(5)	-2180(4)	3664(9)	108(4)	-08(4)	994(4)	6208(8)	94(3)
C(20)	3415(4)	-36(4)	5974(7)	88(3)	413(4)	3596(4)	4659(8)	89(3)
C(21)	1076(4)	441(4)	330(9)	109(4)	2360(6)	5818(4)	3164(8)	128(4)
C(22)	1745(4)	278(4)	2681(8)	95(3)	3355(4)	5934(4)	509 (1)	117(4)
C(23)	1767(4)	1548(4)	1127(8)	95(3)	2205(4)	6713(3)	5486(8)	90(3)
C(24)	3871(4)	832(4)	2192(8)	105(4)	2408(7)	5463(4)	8806(8)	151(5)
C(25)	3767(4)	1881(3)	559(9)	103(4)	1104(7)	5939(5)	847 (1)	189(6)
C(26)	4392(4)	740(4)	9487(9)	94(3)	1191(5)	4585(4)	8554(8)	122(4)
H(1)	260 (3)	90 (2)	857 (5)	67(15)	97 (3)	521 (2)	527 (5)	59(14)
H(2)	339 (2)	-84 (2)	57(5)	53(13)	280 (3)	399 (2)	675 (5)	64(15)

3612 Röntgenstrukturanalyse von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)disilan

Für die Datensammlung am automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens AED 2 wurde ein farbloser Kristall mit den Abmessungen 0.3*0.2*0.4 mm verwendet. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P1(z=2)$ mit $a=995.1(1)$, $b=1024.4(1)$, $c=1810.3(1)$ pm und $\alpha=97.46(1)^\circ$, $\beta=76.21(1)^\circ$ und $\gamma=76.21(1)^\circ$. Das Volumen der Elementarzelle betrug $V=1763 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Intensitäten von 4948 Reflexen hkl wurden nach dem ω -Verfahren ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda=71.069$ pm) gemessen. Im Bereich von $2\theta=48^\circ$ wurden 3502 Reflexe mit $I>1.5\sigma(I)$ erhalten. Die Auswertung erfolgte auf einer MicroVAX II mit dem SHELX-Programmsystem. Mit Hilfe direkter Methoden ließen sich die Phasenbeziehungen von 341 Parametern verfeinern. Die Verfeinerung der Parameter ergab schließlich $R=0.0687$, $R_w=0.0694$ bei anisotroper Beschreibung unter Einschluß der Wasserstoffatome, deren Positionierung geometrisch berechnet und mit konstantem U bei der Verfeinerung berücksichtigt wurden. In Tab.6 sind Ortsparameter und thermische Parameter des Moleküls in der Einheit aufgeführt.

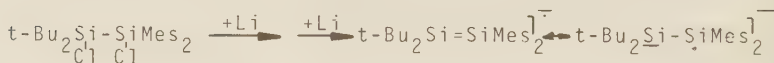
Tab. 6

Ortsparameter $\times 10^4$; isotrope Temperaturkoeffizienten
 $\nu_{\text{equiv}} \times 10^{-7}$ in $\text{\AA}^2$.

	X/A	Y/B	Z/C	ν_{eq}		X/A	Y/B	Z/C	ν_{eq}
S11	1064	4406	6609	559	C23	697	7743	8859	500
S12	2339	5824	7091	478	C24	1794	7332	8315	420
F1	2843	4779	7737	804	C25	3182	7080	8566	520
F2	3721	6174	6432	571	C26	4454	7041	7895	418
C1	-764	3819	7163	512	C27	3105	5821	9184	816
C2	-1530	3280	6739	671	C28	3426	8291	8926	621
C3	-2878	2832	7084	557	C29	-1766	8522	9319	514
C4	-3461	2925	7853	454	C30	-2958	7596	9386	522
C5	-2695	3465	8278	504	C31	-2208	9923	9115	1137
C6	-1346	3912	7933	554	C32	-1490	8316	10128	593
C7	-976	3141	5802	928	C33	189	8299	6529	682
C8	-4914	2388	8236	522	C34	1491	8127	5914	940
C9	-609	4459	8440	774	C35	-1026	7522	6437	871
C10	2375	3015	6390	523	C36	-130	9794	6384	1094
C11	2458	1905	6952	630	H1	894	5256	5892	381
C12	3488	962	6799	671					
C13	4434	1130	6083	601					
C14	4352	2240	5520	710					
C15	3322	3182	5674	699					
C16	1475	1649	7747	796					
C17	5585	119	5940	912					
C18	3268	4306	5013	857					
C19	1572	7255	7564	419					
C20	395	7922	7364	521					
C21	-621	8333	7941	454					
C22	-551	8175	8701	471					

3700 Darstellung langlebiger Siliciumzentrierter Radikale

3710 Umsetzung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityldisilan mit Lithium



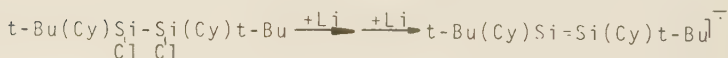
Zu einer Lösung von 20 mg des Dichlorderivates in 0.4 ml THF wurde ein Überschuß an Lithium gegeben, das Röhrchen unter Schutzgas abgeschmolzen und zum Start der Reaktion 2 h in ein Ultraschallbad gebracht. Die bei Raumtemperatur vorgenommenen ESR-spektroskopischen Untersuchungen der rotbraunen Lösung zeigte das Vorliegen von Radikalen an, für die folgende Parameter ermittelt wurden :

$$g=2.0033$$

$$a_{\text{Si}}=8.65 \text{ mT}$$

Intensitätsverhältnis Hauptsignal zu Satelliten: 1/0.047

Die mittlere Lebensdauer bei Raumtemperatur betrug ca. 8 h



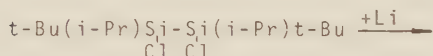
Zu einer Lösung von 5 mg 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-dichlordisilan³³⁾ in 0.4 ml THF wurde ein Überschuß an Lithium gegeben, das Röhrchen unter Schutzgas abgeschmolzen und zum Start der Reaktion 1 h in ein Ultraschallbad getaucht. Die ESR-Spektroskopische Untersuchung der rotbraunen Lösung bei Raumtemperatur zeigte das Vorliegen von Radikalen an.

$g=2.0033$

$a_{Si}=4.89 \text{ mT}$

Intensitätsverhältnis Haupt- zu Satellitensignal: 1/0.09

Die mittlere Lebensdauer betrug ca. 12 h bei Raumtemperatur



Zu einer Lösung von 10 mg 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan³³⁾ in 0.4 ml THF wurde ein Überschuß an Lithium gegeben, das Röhrchen unter Schutzgas abgeschmolzen. Nach dem Anspringen der Reaktion ohne weitere Hilfe zeigte die ESR-Spektroskopische Untersuchung das Vorliegen von langlebigen Radikalen an.

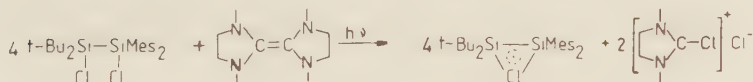
$g=2.0035$

$a_{Si}=1.1 \text{ mT}$

Intensitätsverhältnis Haupt- zu Satellitensignal: ca. 1/0.2

Da sich die Satelliten dicht am Hauptsignal befanden, war weder eine genauere Angabe der Kopplungskonstanten noch der Satellitenintensitäten möglich.

3720 Umsetzung von 1,1-Di-tert.-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityldisilan mit einem elektronenreichem Olefin unter Belichtung



Eine 0.1 M Lösung des Dichlordisilans in entgastem Toluol wurde mit einem leichten Überschuß an Olefin versetzt und die Reaktionsmischung in die temperierbare ESR-Flachzelle

gegeben. Gemessen wurde bei 220K unter ständiger UV-Be-
strahlung. Für das resultierende Radikal wurden folgende
Konstanten ermittelt:

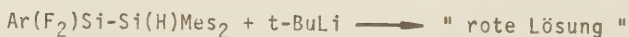
$$g=2.0032$$

$$a_{Si}=9.4 \text{ mT} \quad a_{Cl}=0.5 \text{ mT}$$

Das Intensitätsverhältnis Hauptsignal zu ^{29}Si -
Satelliten betrug 1:0.09

Die Halbwertszeit des Radikals konnte mit $t_{1/2}=10 \text{ min}$
angegeben werden.

3730 Umsetzung von 1-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)-1,1- difluor-2,2-dimesityldisilan mit tert-Butyllithium



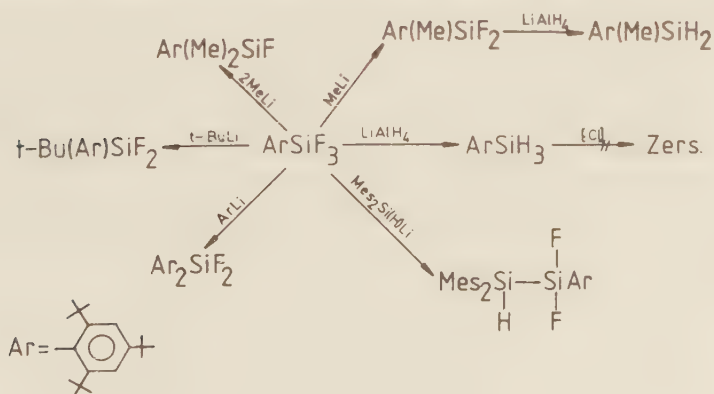
Alle Umsetzungen wurden in vorher getrockneten und mit
Schutzgas belüfteten NMR-Rohren ausgeführt. Die eingewogene
Menge an 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butyl-
phenyl)disilan betrug zwischen 70-90 mg. Nach dem Einfüllen
des Disilans wurde das betreffende Lösungsmittel hinzuge-
fügt, bis der Flüssigkeitsspiegel ca. 5 cm betrug. An-
schließend wurde bis auf ca. 7 cm mit tert-Butyllithium in
Hexan aufgefüllt. Im Falle der Umsetzung in Hexan wurde der
Feststoff nur mit der n-Hexan-Lösung von tert-Butyllithium
versetzt. Auf weiteres Lösungsmittel wurde verzichtet.
Die g-Werte der einzelnen Signale konnten nicht bestimmt
werden, da zum Zeitpunkt dieser Messungen der Frequenzzähler
defekt war.

4000 Zusammenfassung

Auf der Suche nach geeigneten Vorstufen für die Synthese von Disilinen, $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$, wurde versucht, die sterisch extrem überladene 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppe in Silane oder Disilane einzuführen. Während die Umsetzungen von Chlorsilanen mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium lediglich das 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol als Zersetzungsproukt erbrachten, konnte beim Einsatz von Siliciumtetrafluorid überraschend glatt der erste Vertreter dieser Stoffklasse erhalten werden.



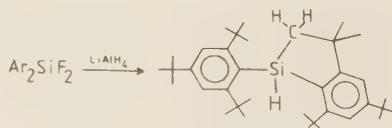
Ausgehend von Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan gelang die Darstellung weiterer Silane mit dieser hochverzweigten Gruppe, die im nachfolgenden Schema angeführt sind.



Mit Lithiumaluminiumhydrid läßt sich das Fluorsilan in hoher Ausbeute in das entsprechende Hydridosilan überführen, dessen versuchte Halogenierung mit Chlor, Brom oder N-Chlor-succinimid zu den für die reduktive Enthalogenerung benötigten Trihalogen(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silane (Hal=Cl,Br) allerdings lediglich wieder 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol als Zersetzungsprodukte lieferte.

Neben der Hydrierung lassen sich auch andere Nucleophile Austauschreaktionen problemlos mit diesem Trifluorsilan ausführen. So bilden sich mit Litiumalkylen glatt die Alkylaryldifluorsilane, die ihrerseits leicht in die Hydridosilane übergeführt werden können.

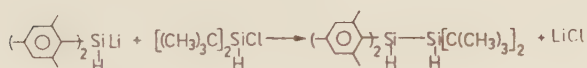
Überraschend gelingt sogar die Synthese des Difluorbis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silans, das wohl die sterisch am stärksten überladene bisher synthetisierte Siliciumverbindung ist. Da es trotz vieler Versuche nicht gelang, dieses ungewöhnliche Molekül durch eine Röntgenstrukturanalyse vollständig zu charakterisieren, wurden die bevorzugte Konfigurationen und Konformationen dieses Silans durch empirische Kraftfeldrechnungen (EFF-Rechnungen) bestimmt. Die Rechnungen wiesen darauf hin, daß das Molekül den starken van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Liganden durch Faltung der Arylringe, verbunden mit einer Abknickung der ortho-tert-Butylsubstituenten aus der Ringebene, ausweicht. Versuche, das Difluorsilan einem F/H- bzw. F/D-Austausch zu unterwerfen, führten nicht zu dem erwarteten $\text{SiH}_2\text{-(SiD}_2\text{)-}$ Strukturelement, vielmehr resultierte durch intramolekulare Fluorwasserstoffabspaltung ein bicyclischer Heterocyclus, für den der nachstehende Konstitutionsvorschlag gegeben wird.



Auch hier gelang es nicht, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten.

Mit Dimesitylsilyllithium reagiert Trifluor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan glatt zu 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disilan, dessen Struktur im Kristall durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmt und dessen Vorzugskonformationen zusätzlich durch EFF-Rechnungen ermittelt wurden. Beide Methoden weisen darauf hin, daß der Grundzustand dieses Disilans durch die Faltung des 2,4,6-Tri-tert-butylphenylringes und durch eine erhebliche Auslenkung der ortho-tert-butylgruppen aus der Ringebene gekennzeichnet ist.

In Fortführung der in der Diplomarbeit begonnenen Arbeiten über siliciumzentrierte Radikale gelang zunächst die Synthese des ersten sterischüberladenen Disilans mit unsymmetrischem Substitutionsmuster.

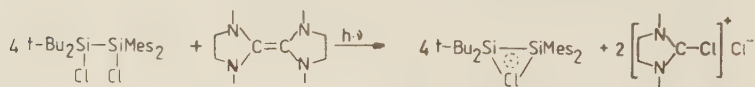


Die Röntgenstrukturanalyse dieses Disilans ergab ebenso wie die durchgeführte Kraftfeldrechnung eine deutliche anti-Präferenz des Moleküls.

Die Einwirkung von Alkalimetall auf das analog substituierte 1,2-Dichlordisilan führte wiederum zu extrem langlebigen Radikalanionen, deren ESR-Daten am besten durch die beiden mesomeren Formeln beschrieben werden können.



Bei der Umsetzung von 1,1-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-2,2-dimesityldisilan mit einem Tetraaminoethylen resultierte dagegen ein Neutralradikal, dessen ESR-Spektren eindeutig auf ein Chlorverbrücktes Disilanylradikal hinweist.



Das Intensitätsverhältnis von Hauptsignal zu den ^{29}Si -Satelliten weist auf die identische Aufenthaltswahrscheinlichkeit des radikalischen Elektrons an beiden Siliciumatomen hin. Zusätzlich wird der Konstitutionsvorschlag durch die sowohl im Hauptsignal als auch in den Satellitensignalen auftretende Kopplung mit einem Chloratom gestützt.

Literaturverzeichnis

- 1.) R. West,
Pure Appl. Chem 56,163(1984).
- 2.) A. H. Cowley,
Acc.Chem.Res. 17,386(1984)
- 3.) G. Raabe, J. Michl,
Chem.Rev. 85,419(1985)
- 4.) R. West, M.J. Fink ,J. Michl,
Science 214,1343(1981).
- 5.) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T.Bully ,J. F.
Blount,J.Am.Chem.Soc. 104,1010(1983).
- 6.) M.J. Fink, M.J. Michalski, K.J. Haller, R. West,
J. Michl J.Chem.Soc.,
Chem.Comm.(1983),1010.
- 7.) K. Kramer,
Diplomarbeit, Universität Oldenburg 1983.
- 8.) M. Weidenbruch, K. Kramer, A.Schäfer ,J.K. Blum,
Chem.Ber. 118,107(1985).
- 9a.) S.G. Baxter, K. Mislow ,J.F. Blount,
Tetrahedron 36,605(1980).
- b.) C.D. Iroff ,K.Mislow,
J.Am.Chem.Soc. 100,2121(1978).
- c.) M. Weidenbruch, H. Flott, J. Fleischhauer,W. Schleker
Chem. Ber., 115,3444(1982)
- 10.) F.K. Cartledge,
Organometallics 2,425(1983).
- 11.) M.Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters ,H.G. von
Schnering,
Angew. Chem. im Druck.
- 12.) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu ,T.
Higuchi,
J.Am.Chem.Soc. 103,4587(1981).

- 13.) M. Weidenbruch ,A. Schäfer,
Rev. Silicon, Germanium, Tin ,Lead Compounds 7,127(1983).
- 14.) M. Yoshifuji, I. Shima , N. Inamoto,
Tetrahedron Lett. 41,3963(1979).
- 15.) H. Günther, NMR-Spektroskopie
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980.
J. Hilton ,C.H. Sutcliffe,
Progress in NMR Spectroscopy 10,27(1973).
- 16.) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S.Braun,
¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1984.
- 17.) M. Yoshifuji, I. Shima, N.Inamoto, K. Hirotsu ,
T. Higuchi,
Angew.Chem. 92,405(1980).
- 18.) HP1000 angepaßte Version des Programms BIGSTRN:
J.D. Andose, E.M.Engler, J.B. Collins, J.P. Hummel
K. Mislow , P.von R.Schleyer,
Quantum Chem.Progr.Exch. 10,348(1978).
- 19.) C.Eaborn,
J.Chem.Soc. (1950),3077
- 20.) V. Bazant, V. Chvalovsky (Hrsg.),
Organosilicon Compounds Bd. 1, Kap 7.1,
Academic Press, Prag 1965.
- 21.) Chemical Ionisation Mass Spectrometry, Alex.G. Harrison,
CRC Press Inc. Boca Raton Florida.
- 22.) F. W. Röllgen,
Nachr.Chem.Tech.Lab. 31,173(1983)
- 23.) A.H.Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman, M. Paluski,
J.Am.Chem.Soc. 105,556(1983).
- 24.) B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.J. Thorne,
H. Goldwhite,
J.Chem.Soc,Chem.Comm. (1982),691.
- 25.) R.Okazaki, A. Ishi, N. Inamoto,
J.Chem.Soc.,Chem.Comm. (1986),71.

- 26.) D.W. Chasar, J.P. Fackler, A.M. Mazany, R.A.Komoroski,
W.J. Kroenke,
J.Am.Chem.Soc. 108,5956(1986).
- 27.) B.J. Wakefield,
The Chemistry of Organolithiumcompounds, Pergamon Press,
Oxford 1974.
- 28.) D. Wittenberg, H. Gilman,
Quart. Rev. 13,116(1959).
- 29.) H. Gilman, A.G. Brook,
J.Am.Chem.Soc. 76,248(1954).
- 30.) M. Weidenbruch, A.Schäfer, R. Rankers,
J.Organomet.Chem 195,171(1980).
- 31a.)H. Matsumoto, T. Arai, H. Watanabe, Y. Nagai,
J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1984,724.
- b.)Y. Nakadaira, T. Kobayashi, T. Otsuka, H. Sakurai,
J.Am.Chem.Soc. 101,486(1979).
- 32.) S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita,
Organometallics 2,1464(1983).
- 33.) M. Weidenbruch, K.-L. Thom,
J.Organomet.Chem. 308,177(1986).
- 34.) U. Burkert, N.L. Allinger,
Molecular Mechanics, ACS Monograph 177,
Am.Chem.Soc., Washington D.C. 1982
- 35.) D.B. Boyd, K.B. Lipkowitz,
J.Chem.Educ. 59,269(1982).
- 36.) H.D. Beckhaus, K.J. MCollough, H. Fritz, C. Rüchardt,
B. Kitsche, H.J. Lindner, D.A. Dougherty, K. Mislow,
Chem. Ber. 113,1867(1980).
- 37.) A.D. Buckingham, B.D. Utting,
Ann.Rev.Phys.Chem. 21,287(1970).
- 38.) T.L. Hill,
J.Chem.Phys. 16,399(1948).
- 39.) J.D. Andose, K. Mislow,
J.Am.Chem.Soc. 96,2168(1974).

- 40.) N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller, D.H. Wertz,
J.Am.Chem.Soc. 93,1637(1971).
- 41.) G.J.E. Williams, P.J. Strang, P.v.R Schleyer,
Ann.Rev.Phys.Chem. 19,531(1968).
- 42.) C. Rüchardt, H.D. Beckhaus,
Angew.Chem. 92,417(1980).
- 43.) S.G. Baxter, D.A. Dougherty, J.P. Hummel, J.F. Blount,
K.Mislow,
J.Am.Chem.Soc 100,779(1978).
- 44.) D.A. Stanislawski, A.C. Buchanan, R.West,
J.Am.Chem.Soc 100,7791(1978).
- 45a.) P. Finocchiaro, D. Gust, W.D. Hounshell, J.P. Hummel,
P. Maravigna, K. Mislow,
J.Am.Chem.Soc. 98,4945(1976).
- b.) D.A. Dougherty, K.Mislow, J.F. Blount, J.B. Wooten,
J. Jacobus,
J.Am.Chem.Soc. 99,1301(1977).
- c.) D.A. Dougherty, F.M. Llort, K. Mislow, J.F. Blount,
Tetrahedron 34,1301(1978).
- 46.) M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schäfer,
J.Organomet.Chem. 295,7(1985).
- 47.) S.W. Bennet, C. Eaborn, A. Hudson, R.A. Jackson,
K.D. Root,
J.Chem.Soc. (A) (1970),348.
- 48.) P.J.Krusic, J. Kochi,
J.Am.Chem.Soc. 91,3938(1969).
- 49.) C. Chatgililoglu, K.U. Ingold, J.C. Scaiano,
J.Am.Chem.Soc. 104,5123(1982).
- 50.) H. Sakurai, I. Nozue, A. Hosomi,
Chem.Lett. (1976),129.
- 51.) K.S. Förster, J.K.S. Wan,
J.Chem.Soc., Perkin Trans. II, (1979),1288.
- 52.) H.Sakurai, M. Kira, M. Sato,
Chem.Lett. (1974),1323.

- 53.) H.Sakurai, K. Ogi, A. Hosomi, M. Kira,
Chem.Lett (1974),891.
- 54.) C. Chatgililoglu, K.U. Ingold, J.C. Scaiano,
J.Am.Chem.Soc. 104,5123(1982).
- 55.) H. Sakurai, H. Umino, H. Sagiya,
J.Am.Chem.Soc. 102,6837(1980).
- 56.) P.P. Gaspar, A.D. Haizlip, K.Y.Choo,
J.Am.Chem.Soc. 94,9032(1972).
- 57.) M. Kira, H.Sakurai,
Chem.Lett. (1981),927.
- 58.) B.J. Helmer,
Organometallics 1,1458(1982).
- 59.) M. Kira, H. Bock,
J.Organomet.Chem. 164,277(1979).
- 60.) H. Bock, W. Kaim,
Acc.Chem.Res. 94,9(1982).
- 61.) M.J.S. Gyane, M.F.Lappert, P.I. Riley, P.Riviere,
M. Riviere-Baudet,
J.Organomet.Chem. 202,5(1980).
- 62.) W.P. Neumann, K.-D. Schultz,
J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1982),43.
- 63.) W. Peter, Dissertation RWTH Aachen 1974.
- 64.) Houben-Weyl, Methoden der anorganischen Chemie Bd. XIII/1
Metallorganische Verbindungen, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1970.
- 65.) V. Kalhöfer, Dissertation RWTH Aachen 1981.
- 66.) C.J.Tyler, L. H. Sommer, F.C. Withmore,
J.Am.Chem.Soc. 70,2976(1948).
- 67.) D.E. Pearson, M.G. Frazer, V.S. Frazer, C.C. Washborn,
Synthesis (1976),621.
- 68.) G.M. Sheldrick (1983),SHELXTL
An Integrated System for Solving, Refining and Displaying
Crystal Structures from Diffraction Data, Univ. Göttingen FRG.

- 69.) G.M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge , England 1976.
- 70.) H.Gilman, F. Schulze,
J.Am.Chem.Soc. 47,2002(1925).
- 71.) A. Schäfer, Dissertation Aachen 1980.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. W. Schwarting für die Aufnahme der Massenspektren, Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Ich bedanke mich bei Herrn H. Kruse für die stete Unterstützung bei der Lösung analytisch-technischer Probleme.

Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering und Herrn Dr. K. Peters, sowie Herrn Prof. Dr. S. Pohl und Herrn Dipl. Chem. W. Saak danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Desweiteren möchte ich mich bei Prof. Dr.

A. G. Brook (Kanada) für die Aufnahme der 400 MHz ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Meyer für die Durchführung der CIDNP-Experimente, sowie für seine immer vorhandene Bereitschaft zu klärenden Gesprächen bei programm- und computertechnischen Fragen.

Lebenslauf

Name:	Kramer
Vorname:	Klaus
geboren:	am 22.02.1955 in Wilhelmshaven als Sohn der Eheleute Werner und Ilse Kramer, geb. Starfinger
Familienstand:	ledig
Ausbildung:	
Juli 1962	Einschulung in die Mühlenweg- schule in Wilhelmshaven
April 1963	Wechsel zur Grundschule Ofen in Ofen (Oldenburg)
Juli 1966	Wechsel zum Gymnasium Hindenburg- schule in Oldenburg
Mai 1974	Abschluß mit dem Zeugnis der Reife
Wehrdienst:	
Juli 1974 - März 1976	Wehrdienst als Soldat auf Zeit in Pinneberg und Schleswig
Studium:	
April 1976	Beginn des Studiums Diplom-Studien- gang Chemie an der Universität Oldenburg
Februar 1979	Diplom-Chemiker Vorprüfung
August 1983	Diplom-Chemiker Hauptprüfung
September 1983	Beginn der Dissertation im Arbeits- kreis von Prof. Dr. M. Weidenbruch
seit September 1983	wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg

